ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 JUILLET 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE CAULLERY.



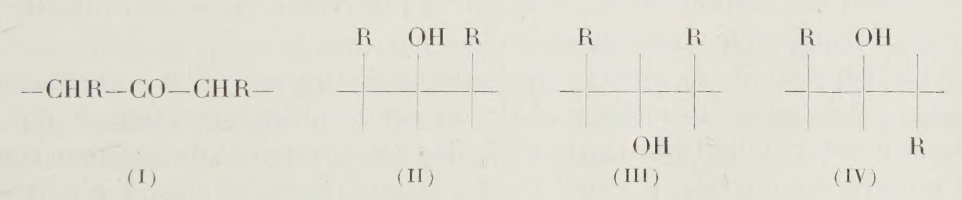
MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles études stériques concernant des cyclohexanones et des cyclohexanols substitués symétriquement en α et α'.* Note (*) de MM. **Raymond Cornubert** et **Pierre Lafont**.

Ces études montrent en particulier que la seule théorie de l'empêchement stérique ne permet pas, même dans la représentation en chaise du noyau cyclohexanique, d'interpréter les activités relatives des groupes hydroxyle des trois alcools stéréoisomères correspondant aux deux cétones isomères de type (I).

Il a été précédemment établi que l'α.α'-diméthylcyclohexanone I*a* représente un mélange des formes *cis* et *trans* [1]



R : série *a*, CH_3; série *b*, *n*—C_3H_7; série *c*, C_2H_5.

De plus l'étude des alcools correspondants a montré l'existence des transpositions (II*a*) → (III*a*) ← (IV*a*) sous l'influence du sodium à 200°.

Similairement nous avons examiné divers homologues de ces dérivés méthylés.

A. *αα'-dipropylcyclohexanones et cyclohexanols* (série *b*). — Cette cétone (I*b*)

(*) Séance du 19 juillet 1954.

([1]) *a.* R. Cornubert, P. Anziani, R. André, M. De Demo, R. Joly et P. Robinet, *Bull. Soc. chim.*, (5), 12, 1945, p. 367; *b.* R. Cornubert, P. Anziani, A. Aubry, P. Hartmann et M. Lemoine, *Bull. Soc. chim.*, (5), 17, 1950, p. 631.

paraissait constituer un mélange de ses formes *cis* et *trans* ([2]); cependant une étude plus détaillée s'imposait qui a confirmé ce résultat.

Vavon et Anziani ([3]) ayant hydrogéné le 2.6-dipropylphénol-1 au platine en dipropylcyclohexanol ont décrit un alcool (II*b*) F 26° oxydable en une cétone liquide que le sodium et l'alcool absolu ont réduite en un alcool (III*b*) F 113°. L'oxydation de ces deux alcools les a conduits à la même cétone de semicarbazone F 167°; de plus ces auteurs purent transposer partiellement l'alcool F 26° en l'alcool F 113° par chauffage avec du sodium. Nous avons de notre côté noté les faits suivants :

1° La cétone initiale, en milieu alcalin à froid, a fourni une oxime F 63-64° (de carbanilidoxime F 98-99°) et une oxime restée liquide conduisant à une carbanilidoxime F 142°.

2° L'oximation en milieu acétique a engendré une oxime qui s'est maintenue à l'état liquide, de carbanilidoxime F 142°.

3° Cette oxime F 63-64° (dont l'hydrogénation en milieu alcalin ou acide fournit la même amine homogène de dérivé benzoylé F 147-148°, oxime qui dérive donc de la cétone *trans*) donne par hydrolyse une cétone dont l'oximation en tous milieux conduit et à l'oxime F 63-64° et à l'autre oxime de carbanilidoxime F 142°. Il y a donc inversion, très probablement au cours de l'hydrolyse de l'oxime.

4° Quant à l'oxime restée liquide, elle a fait conclure à l'existence de deux dérivés benzoylés d'amine, à côté du précédent.

5° L'amine qui se rattache à l'oxime F 63-64°, traitée par l'acide nitreux, a engendré un alcool liquide (de phényluréthanne F 86-87° et de dinitrobenzoate F 75°) dont l'oxydation chromique a donné une cétone qui a été convertie en l'oxime F 63-64° avec un excellent rendement.

6° La réduction de la cétone initiale par le platine en milieu acétochlorhydrique, a fait isoler un mélange d'alcools car le phényluréthanne F 95° de l'alcool F 26° et le dinitrobenzoate F 75° de l'alcool relevant de la cétone *trans*, ont pu être caractérisés. L'alcool F 26° a engendré une cétone qui n'a permis que l'isolement de la carbanilidoxime F 142° correspondant à la forme *cis*.

7° La réduction de la cétone initiale au moyen du sodium a donné l'alcool F 113° à côté d'huiles; ces dernières, converties en phényluréthanne, ont fait isoler celui se rattachant à l'alcool F 113° à côté de portions de bas point de fusion ; cet alcool est donc un mélange. La réoxydation de l'alcool F 113° a fourni une cétone donnant une oxime liquide qui a été convertie en la carbanilidoxime F 142° correspondant à la cétone *cis*.

8° Toutefois, à l'opposé de ce que l'on observe dans la chimie diméthylée,

---

([2]) P. Anziani, A. Aubry, P. Bourguignon et R. Cornubert, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 943.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 4, 1937, p. 1080.

l'alcool relevant de la cétone *trans*, n'a pu être transposé, même après un chauffage de 100 h à 200° avec du sodium.

B. *α.α'-diéthylcyclohexanones et cyclohexanols* (*série C*). — Il a été constaté que cette cétone I*c* est un mélange des formes *cis* et *trans* car il a été isolé : *a*. deux oximes, l'une solide F 77° (de carbanilidoxime F 105°), l'autre restée liquide (de carbanilidoxime F 106°-108°; mélange F 99-101°); *b*. deux semicarbazones F 179° et F 185° (mélange F 168°-171°); *c*. trois phényluréthannes F 146-147° [d'un alcool F 84-85° (III *c*)], F 131-132° [d'un alcool qui paraît être (IV*c*)] et F 82-84° (d'un alcool qui serait alors (II *c*)]. Jusqu'ici seuls les deux premiers alcools ont été obtenus à l'état pur. De plus l'alcool présumé être (IV*c*) a pu être transposé partiellement en l'alcool (III*c*) par le sodium à 200°. Cette étude se poursuit.

C. *Activités réactionnelles comparées des cyclohexanols des types* (II), (III) *et* (IV). — Par la saponification des phtalates acides il a été établi précédemment ([1b]) que le dérivé de l'alcool (IV *a*) se saponifie plus vite que celui de son isomère (III *a*), celui provenant de l'alcool (II *a*) s'hydrolysant encore plus lentement que ce dernier. Cet ordre de réaction a été retrouvé avec les phtalates acides des α.α'-dibenzyl ([4]) et dipropylcyclohexanols comme il ressort des valeurs suivantes des constantes de vitesse :

phtalates acides des cyclohexanols α.α'-.	diméthylés k([1b]).		dibenzylés k.		dipropylés k.	
(II)............	0,048	1	0,132	1	0,025	1
(III)............	0,26	5,4	0,52	3,9	0,098	3,9
(IV)............	0,77	16	1,72	13	0,246	9,8

Ces nombres, que n'interprètent ni la représentation plane ni la représentation en chaise du noyau cyclohexanique en utilisant la notion classique d'empêchement stérique ([5]), doivent être comparés verticalement mais non horizontalement pour une raison qui sera précisée ultérieurement.

PHYSIOLOGIE. — *Indice chronologique vestibulaire et « frontières cliniques » de l'intoxication arsenicale*. Note (*) de MM. **Georges Mouriquand**, **Jacques Bourret**, Mme **Violette Edel** et Mlle **Renée Chighizola**.

Par des recherches antérieures nous avons montré que le plomb ([1]),

([4]) En ce qui concerne les alcools eux-mêmes, *voir* R. Cornubert, P. Anziani, M. Descharmes et Mme Lafont-Lemoine, *Bull. Soc. chim.*, 20, 1953, p. 816.

([5]) R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1953, p. 42.

(*) Séance du 19 juillet 1954.

([1]) G. Mouriquand, V. Edel, L. Roche et R. Chighizola, *C. R. Soc. Biol.*, 146, nos 15-16, p. 1209.

le benzol ([2]), étaient comme le CO (G. Bourguignon et coll.) fortement élévateur de l'indice chronologique vestibulaire (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire (C. V.) (G. Bourguignon) aussi bien chez l'Homme que chez le Pigeon.

Des recherches chronaximétriques plus récentes ([3]) nous ont permis d'établir que l'arsenic (sous la forme d'anhydride arsénieux était également un puissant élévateur de la C. V. aussi bien chez le Pigeon que chez l'Enfant.

Dans les cas précédemment envisagés, les doses étudiées d'As de 45 γ, 90 γ, 135 γ, 270 γ, 900 γ, 1350 γ, 2250 γ, se sont montrées « non toxiques », au sens clinique du mot n'ayant entraîné aucune manifestation pathologique même fruste, chez nos animaux.

Seule l'action de l'As (à doses quotidiennes) s'est manifestée sous la forme d'une élévation progressive de la C. V. passant par exemple de 12 σ à 30 σ (la rapidité d'élévation de la C. V. était généralement parallèle à l'importance des doses) (chiffre maximum atteint du 30[e] au 65[e] jour).

Nous étions restés dans ces cas (comme dans ceux de thérapeutique infantile) dans la zone d'intoxication inapparente uniquement manifestée par l'élévation de la C. V.

Il était important d'aller jusqu'aux « frontières de l'intoxication clinique » et de voir comment ce stade d'intoxication était annoncé par la C. V.

A ce point de vue nous avions déjà les résultats de notre étude (avec R. Charonnat et coll.), sur les « frontières de l'intoxication clinique » par l'amino-2 pyridine ([4]) qui nous avait permis de noter le choc chronaxique par abaissement brusque de la C. V. avec des doses allant de un demi à 12,5 mg bien avant l'arrivée aux frontières de l'intoxication clinique « (à 15 mg) précédant de peu la mort.

En ce qui concerne l'arsenic (aussi bien anhydride arsenieux qu'arseniate de Na), ce n'est qu'avec la dose de 4600 γ que les frontières de l'intoxication clinique ont été atteintes. A ce niveau de l'intoxication tantôt les animaux sont morts, tantôt ils ont résisté. Mais dans les deux cas la C. V. a subi des modifications profondes. Au lieu de la montée lente et progressive de la C. V. avec les doses précédentes, s'est installée rapidement une véritable « anarchie chronaxique » dont voici des exemples.

Parmi ceux ayant abouti à la mort, nous avons noté (prise chronaxique de 5 en 5 ou 10 mn).

([2]) G. Mouriquand, V. Edel, L. Roche et R. Chighizola, *Bulletin de l'Académie Nationale de Médecine*, n[os] 7-8, 1952, p. 165.

([3]) G. Mouriquand, J. Bourret, V. Edel et R. Chighizola, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 692.

([4]) G. Mouriquand, R. Charonnat, P. Lechat, V. Edel, J. Chareton et R. Chighizola, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 340.

Anhydride arsenieux : départ 10 σ, puis 11 σ, 13 σ, 0 σ, 8 σ, 8 σ, 2 σ, 0,25 σ, 1 σ, 0,25 σ (mort).

La même « anarchie » chronaxique vestibulaire a été observée chez ceux qui ont survécu à la même dose de 4500 γ As. Exemple :

A l'anhydride arsenieux : 14 σ (départ) 14 σ, 8 σ, 14 σ, 16 σ, 8 σ, 5 σ, 1 σ, 1 σ, 1 σ, 2 σ (a résisté).

A l'arseniate de Na : 15 σ (départ) 0 σ, 5 σ, 5 σ, 9 σ, 10 σ (a résisté).

[Notons qu'avec 1250 γ pendant la première heure les valeurs ont régulièrement monté de la façon suivante (de 5 en 5 mn) 10 σ (départ) 10 σ, 10 σ, 12 σ, 14 σ, 18 σ, 19 σ, 21 σ, 21 σ, 22 σ].

En résumé avec des doses d'As allant de 45 γ à 2250 γ, seule l'élévation progressive de la C. V. indique le degré d'imprégnation arsenicale, sans manifestations cliniques d'intoxication. Cette élévation se fait avec régularité (atteignant suivant les cas et généralement les doses le plafond chronaxique en 30 ou 65 jours environ). Par contre avec 4500 γ nous entrons dans la dose mortelle ou prémortelle annoncée par un trouble profond de la C. V. du type « anarchie chronaxique » notée dès la première heure.

CORRESPONDANCE.

Le Président du **Comité d'organisation** invite l'Académie à se faire représenter aux Cérémonies qui auront lieu à Toulouse, les 4 et 5 novembre 1954, pour commémorer le Centième anniversaire de la naissance de **Paul Sabatier**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Edgar Goldschmid. *Essai de physiognomonie d'après des portraits modernes. — Nosologia naturalis.*

2° Commission de coopération technique en Afrique au Sud du Sahara. *Comptes rendus de la troisième Conférence internationale pour la protection de la faune et de la flore en Afrique. Bukavu,* 26-31 *octobre* 1953, *Congo belge.*

3° *Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen.* 3. Folge.

TOPOLOGIE. — *Sur les classes essentielles des coïncidences de deux représentations.* Note (*) de M. **Josef Weier**, présentée par M. Henri Villat.

Soient P une variété euclidienne et finie avec dim P $>$ 2, f une représentation continue de P en elle-même, F la classe de toutes les représentations homo-

(*) Séance du 19 juillet 1954.

topes à f de P en elle-même. De plus désignons par ζ un nombre ayant les propriétés 1° et 2° suivantes : 1° chaque représentation de F a pour le moins ζ points fixes; 2° il y a une représentation dans F, qui possède ζ points fixes précisément. Alors un théorème connu [Nielsen ([1]) et Wecken ([2])] enseigne que : *le nombre ζ et le nombre des classes essentielles des points fixes de f* [définies par Nielsen ([1])] *sont égaux.*

Ce théorème — *mutatis mutandis* — reste valable aussi pour les coïncidences de deux représentations :

Soient P_1 et P_2 des variétés topologiques et compactes avec

$$\dim P_1 = \dim P_2 > 2,$$

g et h des représentations continues de P_1 en P_2, G la classe de toutes les paires (g_1, h_1) de l'espèce suivante : g_1 est homotope à g, h_1 est homotope à h. Alors le point q de P_1 est dit « *coïncidence* » de g_1 et h_1 quand $g_1(q) = h_1(q)$. Soit η un nombre possédant les propriétés suivantes : 1° chaque élément dans G a au moins η coïncidences; 2° il y a un élément dans G, qui a η coïncidences précisément. On peut alors démontrer le théorème que voici :

Théorème. — *Le nombre η et le nombre des classes essentielles des coïncidences de g et de h (définies ci-dessous) sont égaux.*

Il nous reste encore à donner une explication sur les « classes essentielles » des coïncidences de deux représentations.

A cette fin adoptons les significations P_1, P_2, g, h comme ci-dessus; en outre soient a et b des coïncidences de g et h. Alors la « *classe* » des points a et b est la même, quand il y a une courbe $(c^\tau, 0 \leqq \tau \leqq 1)$ des points c^τ de P_1 avec $c^0 = a$ et $c^1 = b$, — et une représentation $d : (\sigma, \tau) \rightarrow P_2$, les nombres σ et τ parcourant tous les nombres dans $[0, 1]$, avec les propriétés (1) et (2) :

$$(1) \qquad d(\sigma, 0) = g(a) \quad \text{et} \quad d(\sigma, 1) = g(b) \qquad (\text{pour } 0 \leqq \sigma \leqq 1),$$

$$(2) \qquad d(0, \tau) = g(c^\tau) \quad \text{et} \quad d(1, \tau) = h(c^\tau) \qquad (\text{pour } 0 \leqq \tau \leqq 1).$$

Au cas où $P_1 = P_2 = P$, $g = f$ et $h(p) = p$ pour tout point p de P, les conditions (1) et (2) et les conditions pour les classes des points fixes, données par Nielsen ([1]), sont en accord.

Le nombre des classes des coïncidences de g et h est fini. Soient $A_1, \ldots, A_m$ ces classes. Puis chaque A_i est un ensemble compact. Pour tout nombre $i \neq j$ l'ensemble A_i est étranger à A_j, et la distance de A_i à A_j est positive. Pour cette raison il existe un ensemble U ouvert en P_1 tel que $A_j \subset U$ et $A_i \bar{U} = 0$ pour tout nombre $i \neq j$. Ensuite il est possible de construire une représentation g' homotope à g de P_1 en P_2 et une représentation h' homotope à h de P_1 en P_2 avec les propriétés suivantes : $g'(p) = g(p)$ et $h'(p) = h(p)$ pour

([1]) *Acta math.*, 50, 1927, p. 189, et 53, 1929, p. 1.

([2]) *Math. Ann.*, 118, 1941, p. 544.

tout point p de $P_1 - U$; sur U le nombre des coïncidences de g' et h' est fini. Cela veut dire, que nous remplaçons g et h par deux représentations g' et h' telles que g' et h' aient au plus un nombre fini de coïncidences en U. Cette méthode correspond aux méthodes d'approximation utilisées dans la théorie des points fixes. On remplace la représentation d'un ensemble en lui-même par une représentation homotope, ayant au moins un nombre fini de points fixes. [*Voir* par exemple Hopf ([3]) et Hirsch ([4]).] Enfin : la classe A_j est nommée une « *classe essentielle* », quand la somme des indices des coïncidences de g' et h' sur U est $\neq 0$.

Ajoutons une remarque encore, concernant l'indice d'une coïncidence de deux représentations. Soient V un ensemble ouvert dans un espace euclidien R, r un point dans V, f_1 et f_2 deux représentations continues de U en R, $f_1(r) = f_2(r)$ et $f_1(p) \neq f_2(p)$ pour tout point p de $V - r$; de plus $f_0(p) = p + (f_2(p) - (f_1(p))$ pour tout point p de V. Alors f_0 est une représentation continue de V en R, $r = f_0(r)$ et $p \neq f_0(p)$ pour tout point p de $V - r$; et de plus : l'indice du point fixe r de f_0 et l'indice de coïncidence r de f_1 et f_2 sont égaux.

ASTROPHYSIQUE. — *Photométrie d'une éclipse de Lune. Répartition de l'ozone.* Note (*) de M. Ernest Vigroux, présentée par M. André Danjon.

Les mesures de la densité de l'ombre, dans le domaine visible, sur des spectres correspondant à des trajets très différents en altitude et à des latitudes très voisines, permettent de déterminer la distribution de l'ozone en altitude.

L'étude photométrique des clichés, pris au cours de l'éclipse de janvier 1953, permet de mesurer les densités de l'ombre Δ_λ pour 13 spectres, dont 3, numérotés de I à III se rapportent au Soleil levant, les autres, numérotés de IV à XIII, au Soleil couchant. A partir de Δ_λ on mesure l'épaisseur réduite e d'ozone et la masse d'air m relatives à chaque spectre. On en déduit h([1]), altitude minimum à laquelle est passé le faisceau moyen, d'où finalement e en fonction de h. On calcule la répartition de l'ozone suivant la verticale, exprimée par l'épaisseur réduite $\delta(z)$ par unité de longueur à l'altitude z, à l'aide de la relation

$$\delta(z) = -\frac{1}{\pi\sqrt{2R}} \int_z^{+\infty} \frac{dh}{\sqrt{h-z}} dh,$$

R désignant le rayon de la Terre.

([3]) *Math. Z.*, 29, 1929, p. 493.
([4]) *Bull. Sc. math.*, 67, 1943, p. 158.

(*) Séance du 19 juillet 1954.
([1]) Link, *Bull. Astr.*, 8, 1932, p. 77.

La latitude φ_0 du milieu de la partie efficace du terminateur de l'ombre varie de 17° à $0^\circ,50$ du spectre V au spectre XIII et de 9° à 0,50 de VII à XIII. Pour $h > 21$ km on extrapole $e(h)$ par continuité graphique de manière que $e = 0$ pour 50 ou 60 km, ou encore on impose au tracé de satisfaire aux mesures fournies par l'emploi des V_2 : les répartitions obtenues diffèrent très peu.

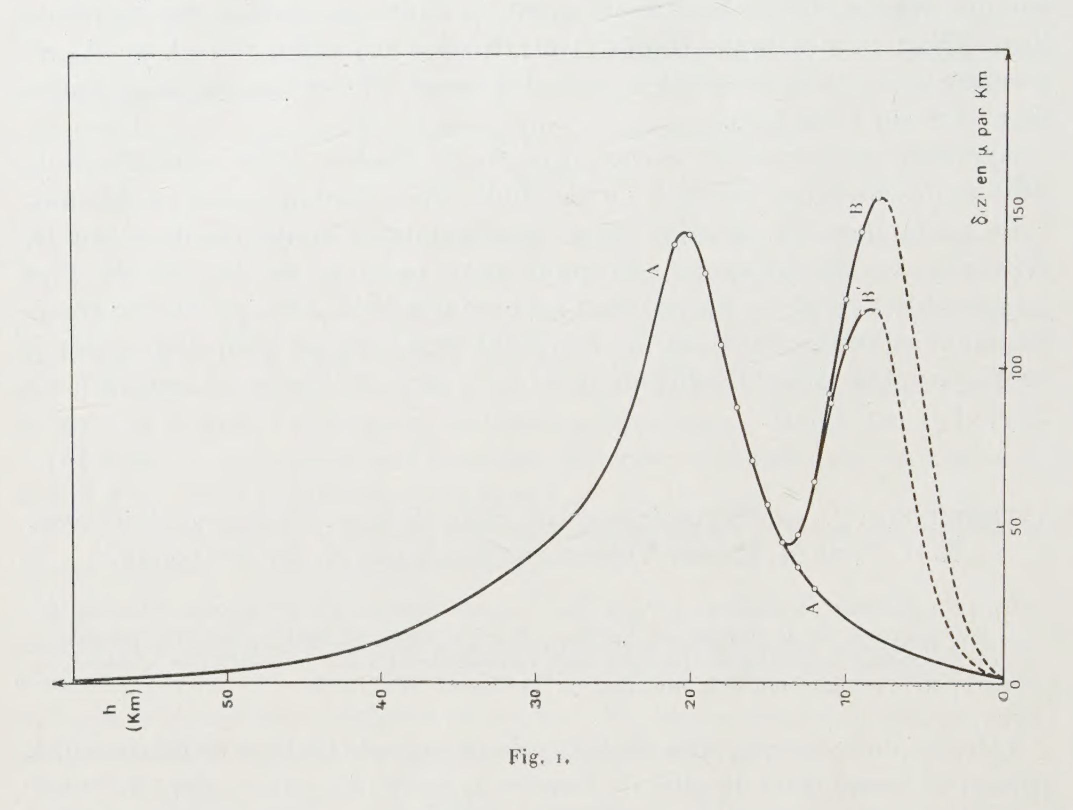


Fig. 1.

Les résultats des calculs sont représentés sur la figure 1. La courbe AA, sans minimum, a été extrapolée au-dessous de 12 km ($\varphi_0 = 9^\circ$). La courbe AB correspond aux valeurs de e mesurées jusqu'à 8 km($\varphi_0 = 17^\circ$). La courbes AB′ est obtenue en corrigeant de 10 % la valeur de e du spectre V afin de tenir compte de la latitude. Le tracé AA paraît représenter une distribution régulière, il donne une épaisseur réduite au zénith égale à 1,92 mm, à l'équateur et en hiver. Le relèvement de $\delta(z)$ pour $z < 14$ km, correspondant aux tracés AB ou AB′ doit être provoqué par un apport d'air polaire plus riche en ozone; cet excès est considérable (0,9 mm pour la courbe AB et 0,6 mm pour AB′).

Les spectres I, II et III, très bien placés en ce qui concerne h car ils correspondent au domaine où la valeur de e est autour du maximum, peuvent donner une approximation évidemment plus grossière que la précédente mais intéressante. L'extrapolation vers les grandes valeurs de h y tient un rôle beaucoup plus important, on l'a faite comme ci-dessus. Les résultats des calculs sont

représentés par la courbe de la figure 2. Le maximum de $\delta(z)$ se trouve plus bas (environ 14 km), est plus grand (environ 200 μ/km) et l'épaisseur réduite au

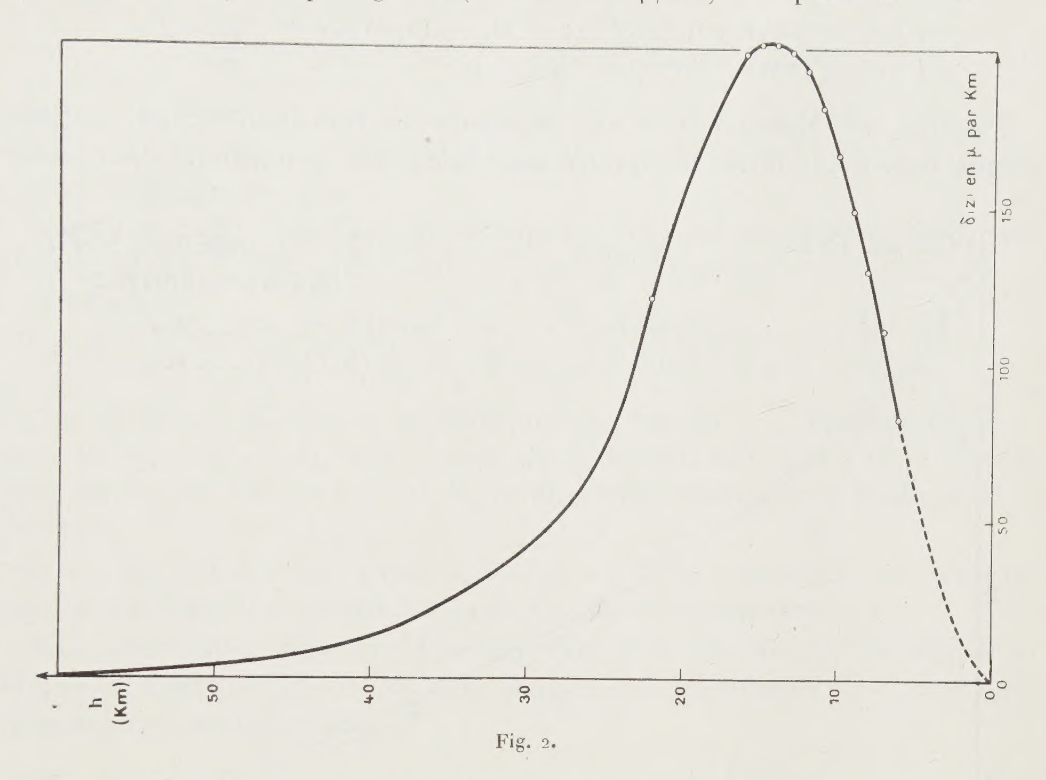


Fig. 2.

zénith qu'on en déduit est égale à 3,5 mm. A cette époque de l'année et pour des régions voisines du pôle, il n'y a là rien d'anormal.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Fonctions d'onde de l'électron à l'intérieur du noyau* III. *Application au spectre* β *de* RaE. Note (*) de M. **Roger Nataf**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les Notes (I) et (II) (1), on a donné des développements en séries des fonctions radiales électroniques à l'intérieur du noyau, en y prenant une répartition uniforme des charges. Le rayon non nul du noyau a deux effets sur les formes de spectres β : 1° il modifie les valeurs *à la surface du noyau* des fonctions d'onde ; 2° les *variations* de ces fonctions à l'intérieur du noyau apportent aussi des corrections.

On a examiné dans (II) le second effet et montré qu'il devait être faible (argument *a*); les corrections, introduisant de nouveaux paramètres mal connus, ne peuvent être effectuées pratiquement.

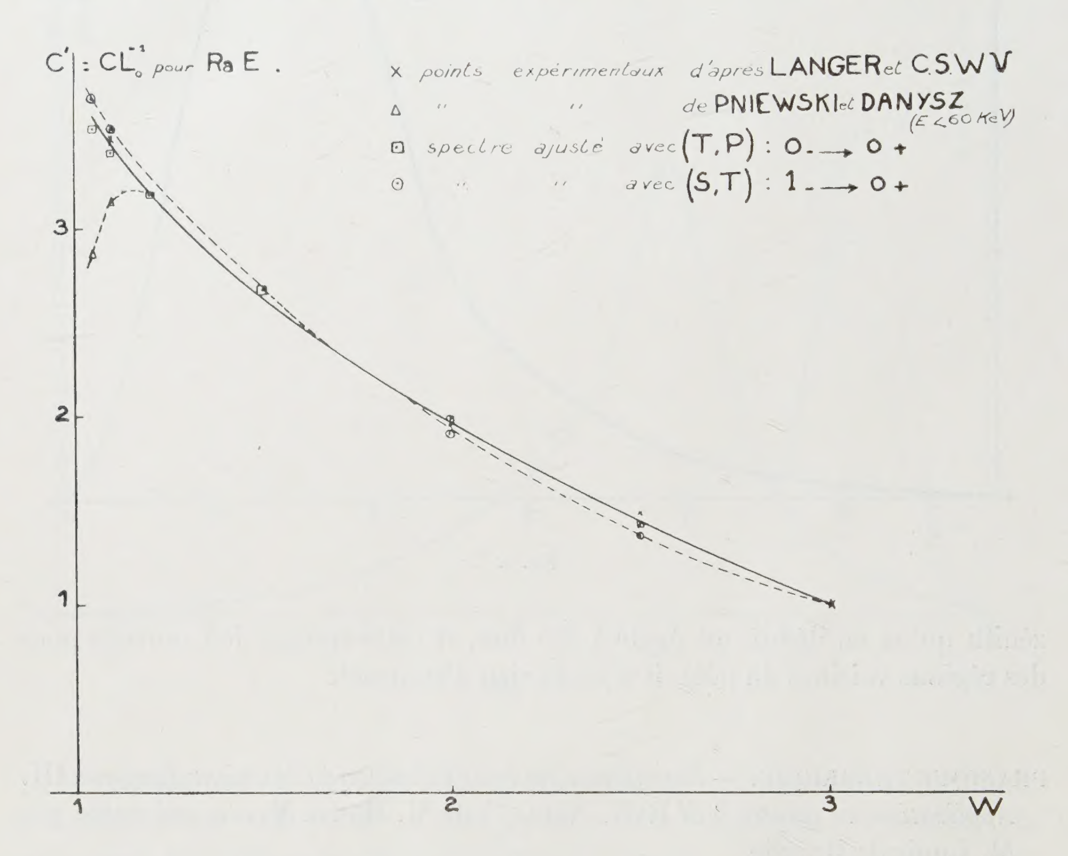
(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1012 et 1117.

Nous revenons ici au premier. Rose et Holmes ([2]) ont calculé, pour l'émission β, les corrections qu'il apporte aux expressions :

$$(1) \quad \begin{cases} L_0 \equiv \pi(2p\,WF_0)^{-1}(g_0^2 + f_{-2}^2)\,; & M_0 \equiv \pi(2p\,WF_0)^{-1}R^{-2}(g_{-2}^2 + f_0^2) \\ N_0 \equiv \pi(2p\,WF_0)^{-1}R^{-1}(f_0 g_0 - f_{-2}g_{-2}), & \ldots \quad ([3]). \end{cases}$$

Petschek et Marshak ([4]) ont interprété la transition ${}^{127}_{83}\mathrm{RaE} \rightarrow {}^{126}_{84}\mathrm{Po}$ comme $0_- \rightarrow 0_+$, la forme du spectre anormale (elle est en général « permise »



pour $\Delta J = 0$, oui) et la valeur élevée de $\log f_0 t \simeq 8$ (au lieu de $\sim 5,5$) s'expliquant par une compensation des termes principaux de L_0, M_0, N_0 qui interviennent dans le facteur de correction :

$$(2) \qquad C = C_{\mathrm{IT}} + 2\Gamma C_{\mathrm{IPT}} + \Gamma^2 C_{\mathrm{IP}},$$

où $\Gamma \equiv (g_P/g_T)\left(i\int \beta\gamma_5\right)/\left(\int \beta\vec{\sigma}.\vec{r}\right)$ est choisi pour ajuster $C(W)$ au spectre expérimental.

([2]) M. E. Rose et D. K. Holmes, *Phys. Rev.*, 83, p. 190 et O. R. N.-L., **1022** (courbes).

([3]) Les fonctions d'onde sont ici normées par intervalle d'énergie unité.

([4]) A. G. Petschek et R. E. Marshak, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 698.

La compensation diminue la précision sur les termes restants, et nous avons repris les calculs en utilisant les valeurs :

$$(3) \qquad \frac{f_0}{Rg_0} = -\frac{4a}{5R}(1+\theta-\varepsilon); \qquad \frac{g_{-2}}{Rf_{-2}} = \frac{4a}{5R}(1+\theta+\varepsilon).$$

obtenues, à l'aide des séries alternées de (1), avec une précision de 0,5 % sur $\theta \pm \varepsilon$; $\theta \simeq -0,10$ ne change pas par $W \to -W$ et $R \to -R$, tandis que $\varepsilon \simeq 0,027$ change de signe.

Substituant (3) dans (1), on obtient L_0, M_0, N_0 en fonction de L_0 et $P_0 \equiv \pi(2pWF_0)^{-1}(g_0^2 - f_{-2}^2)$ seuls, et posant $\Gamma = (4a/5R) + \gamma_1$:

$$(4) \qquad C' = CL_0^{-1} = \left(\eta + \frac{q}{3} - \frac{4a}{5R}\theta\right)^2 + \left(\eta + \frac{q}{3} - \frac{4a}{5R}\theta\right)\frac{8a\varepsilon}{5R}P_0L_0^{-1} + \left(\frac{4a\varepsilon}{5R}\right)^2.$$

C'_{exp} a été déduit du spectre expérimental de Langer [5]. Prenant $C'_{exp} = 1$ pour $W = 3 \to E = 1022$ keV (voisin de $E_0 = 1170$ keV), on a $C'_{exp} = 3,185$ pour $W = 1,20 \to E = 102$ keV, L_0 étant calculé exactement à l'aide de [2], [6] et [7].

$\gamma_1 = 0,525 \to \Gamma = 13,71$ (avec $r_0 = 1,20.10^{-13}$ cm) ajusté à ces valeurs conduit à un excellent accord de C' avec C'_{exp} sur tout le spectre.

Mais cette valeur élevée de Γ, s'accordant avec celle de [4], est difficile à expliquer. Certains auteurs ont donc suggéré une transition $1_- \to 0_+$ avec une compensation analogue dans

$$C = C_{IT} + 2\lambda C_{1ST} + \lambda^2 C_{1S}, \qquad \text{où} \quad \lambda \equiv \frac{g_S i\int \beta \vec{r}}{g_T \int \beta\vec{\sigma} \wedge \vec{r}}.$$

Posant

$$\xi = \frac{\lambda - 1}{\lambda + 1} \qquad \text{et} \qquad k \equiv \frac{\int \beta \vec{\alpha}}{\int \beta\vec{\sigma} \wedge \vec{r}} = \left(\frac{4a}{5R} + \eta\right)(1+\lambda).$$

On a

$$(5) \quad C'(1+\lambda)^{-2} = \left(\eta + \xi\frac{q}{3} - \frac{4a}{5R}\theta\right)^2 + \frac{8a\varepsilon}{5R}P_0L_0^{-1}\left(\eta + \xi\frac{q}{3} - \frac{4a}{5R}\theta\right) + \left(\frac{4a\varepsilon}{5R}\right)^2 + \left(\frac{3\xi+1}{8}\right)^2 L_1L_0^{-1} + \frac{(\xi+3)^2}{8}\,\frac{q^2}{9}.$$

Le meilleur ajustement obtenu pour $\xi = -0,08$; $\eta = -0,18 \to \lambda = 0,85$ et $k = 24$ est moins bon que le précédent sur l'ensemble du spectre, mais non

(5) LANGER, *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 641.

(6) M. E. ROSE, C. L. PERRY et N. M. DISMUKE, O. R. N. L., **1459** (tables).

(7) J. R. REITZ, *Phys. Rev.*, **77**, 1950, p. 10 (tables).

impossible comme il est indiqué dans ([4]). Cependant, les valeurs λ, k ne s'accordent pas avec celles que donne le modèle nucléaire en couches : $\lambda = \pm 0{,}1$, si l'on admet $g_S = \pm g_T$, et $k \simeq 11$.

Les deux interprétations conduisent donc à certaines difficultés.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la représentation des corpuscules en interaction avec des champs extérieurs par des fonctions d'ondes à singularités localisées mobiles le long des trajectoires.* Note de M. **Gérard Petiau** présentée par M. Louis de Broglie.

Méthode de détermination de fonctions d'ondes à singularités localisées mobiles décrivant des trajectoires dans le cas d'un corpuscule en interaction avec un champ extérieur. Solutions complètes pour l'électron dans un champ électrique constant et pour l'oscillateur harmonique.

Dans la nouvelle interprétation de la Mécanique ondulatoire que propose M. Louis de Broglie ([1]), les corpuscules sont représentés par des fonctions d'ondes présentant au point de localisation des singularités mathématiques mobiles décrivant au cours du temps les trajectoires des corpuscules. Nous avons déjà donné des exemples de telles fonctions d'ondes dans le cas des corpuscules en mouvement rectiligne et uniforme ([2]). Nous nous proposons ici de montrer comment on peut obtenir de telles solutions dans le cas où le corpuscule est soumis à l'action d'un champ extérieur.

1. Considérons l'équation d'ondes non relativiste

$$\Delta\psi - \frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon V\psi = \frac{2im}{\hbar}\frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{1}$$

Posant $\psi = a(x, y, z, t)\exp[(i/\hbar)S(x, y, z, t)]$, les fonctions a et S étant réelles, l'équation (1) donnera le système

$$\hbar^2\,\Delta a + [2m(\partial_t S - \varepsilon V) - (\partial_x S)^2 - (\partial_y S)^2 - (\partial_z S)^2]a = 0, \tag{2}$$

$$2m(\partial_t a) - 2[(\partial_x S)(\partial_x a) + (\partial_y S)(\partial_y a) + (\partial_z S)(\partial_z a)] - \Delta S\, a = 0. \tag{3}$$

L'équation (3), linéaire par rapport aux dérivées partielles de a admettra une solution a ne dépendant que des courbes caractéristiques si la fonction S satisfait en outre à la condition $\Delta S = 0$. Écrivant alors les intégrales premières déterminant les caractéristiques de (3) sous la forme

$$\lambda = x - x_0 - \varphi_1(t); \qquad \mu = y - y_0 - \varphi_2(t); \qquad \nu = z - z_0 - \varphi_3(t), \tag{4}$$

$[\varphi_1(t_0) = \varphi_2(t_0) = \varphi_3(t_0) = 0]$, nous aurons $a(x, y, z, t) = a(\lambda, \mu, \nu)$.

([1]) Cours professé à l'Institut H. Poincaré, 1952-1953, 1953-1954.

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 998, 1568 et 1973.

Par la transformation (4), l'équation (2) s'écrit

$$\hbar^2\left[\frac{\partial^2 a}{\partial\lambda^2}+\frac{\partial^2 a}{\partial\mu^2}+\frac{\partial^2 a}{\partial\nu^2}\right]+F(\lambda,\mu,\nu)\,a(\lambda,\mu,\nu)=0, \tag{5}$$

moyennant des conditions qui, en général, déterminent les fonctions S, φ_1, φ_2, φ_3. Nous allons préciser ceci sur deux exemples.

2. *Électron dans un champ électrique constant :* $\varepsilon V=-kx$. — Nous cherchons une solution S de la forme

$$S=S_0(t)-S_1(t)x-\beta y-\gamma z \qquad (\beta,\ \gamma \text{ constantes}). \tag{6}$$

Les caractéristiques de (3) s'écrivent alors

$$\left\{\begin{array}{l}\lambda=x-x_0-\varphi(t);\qquad \mu=y-y_0-(\beta/m)(t-t_0);\qquad \nu=z-z_0-(\gamma/m)(t-t_0);\\ \qquad\qquad m\varphi'(t)=S_1(t),\qquad \varphi(t_0)=0.\end{array}\right. \tag{7}$$

Par le changement de variable (7), l'équation (2) devient

$$\hbar^2\Delta_{\lambda,\mu,\nu}a+(A\lambda+B)\,a(\lambda,\mu,\nu)=0, \qquad (A,\ B \text{ constantes}), \tag{8}$$

avec les conditions

$$A=2m[k-S_1'(t)];\qquad B=2mS_0'(t)-[S_1(t)]^2-\beta^2-\gamma^2+A[x_0+\varphi(t)].$$

On en déduit :

$$\left\{\begin{array}{l}S_1(t)=\alpha t+\alpha_0;\qquad 2mS_0(t)=Ct-(k-2\alpha)[(\alpha/3)t^3+\alpha_0t^2],\\ A=2m(k-\alpha);\qquad B=C-\alpha_0^2-\beta^2-\gamma^2+(k-\alpha)[2mx_0-t_0(\alpha t_0+2\alpha_0)],\\ \qquad\varphi(t)=\dfrac{\alpha}{2m}(t-t_0)^2+\dfrac{\alpha t_0+\alpha_0}{m}(t-t_0).\end{array}\right. \tag{9}$$

α, α_0, C sont des constantes arbitraires.

En particulier, si $\alpha=k$, le corpuscule décrit le mouvement classique avec $mv_0=kt_0+\alpha_0$ et l'on a

$$\left\{\begin{array}{l}A=0;\qquad B=C-\alpha_0^2-\beta^2-\gamma^2;\qquad S_1=kt+\alpha_0;\qquad 2mS_0=Ct+\dfrac{k^2t^3}{3}+k\alpha_0t^2,\\ \hbar^2\Delta a+Ba=0;\qquad \lambda=x-x_0-(k/2m)(t-t_0)^2-v_0(t-t_0).\end{array}\right. \tag{10}$$

Posant $\lambda=\rho\cos\theta$, $\mu=\rho\sin\theta\cos\varphi$, $\nu=\rho\sin\theta\sin\varphi$, (10) admet la solution à singularités localisées au point $\rho=0$, $(\lambda=\mu=\nu=0)$, $(B\neq 0)$,

$$a(\lambda,\mu,\nu)=A_{lm}(1/\sqrt{\rho})\,J_{-\left(l+\frac{1}{2}\right)}(\rho\sqrt{B}/\hbar)\,P_l^m(\cos\theta)\cos m\varphi, \tag{11}$$

($J_{-[l+(1/2)]}$ fonction de Bessel d'ordre $-[l+(1/2)]$, P_l^m fonction de Legendre associée, A_{lm} constantes de structure du corpuscule). Si $B=0$, (10) admet la solution singulière

$$a(\lambda,\mu,\nu)=(A_{lm}/r^{l+1})\,P_l^m(\cos\theta)\cos m\varphi. \tag{12}$$

Dans le cas général, on est ramené à l'équation (8) qui au voisinage de $\lambda = \mu = \nu = 0$ admet la solution singulière (11) ou (12) et qui pour les valeurs de λ, μ, ν suffisamment grande admet la solution régulière à l'infini que considère la mécanique ondulatoire ordinaire.

3. *Oscillateur harmonique :* $\varepsilon V = kx^2$. $S = S_0(t) - S_1(t)x - \beta y - \gamma z$, conduit à l'équation

$$h^2\left[\frac{\partial^2 a}{\partial\lambda^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial\mu^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial\nu^2}\right] + [B - 2mA\lambda - 2mk\lambda^2]\, a(\lambda, \mu, \nu) = 0. \tag{13}$$

On trouve par identification $\lambda = x - x_0 - D[\sin[\omega(t - t_0) + \varphi_0] - \sin\varphi_0]$; $\mu = y - y_0 - (\beta/m)(t - t_0)$; $\nu = z - z_0 - (\gamma/m)(t - t_0)$; $m\omega^2 = 2k$; $\nu_0 = D\omega\cos\varphi_0$.

$$S_1 = m\omega D\cos[\omega(t - t_0) + \varphi_0]; \qquad S_0 = \frac{Ct}{2m} - \frac{k}{2\omega} D^2 \sin[2\omega(t - t_0) + 2\varphi_0];$$

$$A = 2k(x_0 - D\sin\varphi_0); \qquad B = C - 2mk(x_0 - D\sin\varphi_0)^2 - \beta^2 - \gamma^2,$$

Si la constante arbitraire φ_0 est déterminée par $x_0 = D\sin\varphi_0$, l'équation (13) se ramène à l'équation de Schrödinger pour l'oscillateur harmonique transposée en variables λ, μ, ν :

$$h^2\Delta_{\lambda,\mu,\nu}\, a + [(C - \beta^2 - \gamma^2) - 2mk\lambda^2]\, a(\lambda, \mu, \nu) = 0.$$

Au voisinage de $\lambda = \mu = \nu = 0$ cette équation admet la solution singulière (11) ou (12). Pour les grandes valeurs de λ, on retrouve en variables λ, μ, ν sous les conditions de la mécanique ondulatoire ordinaire les fonctions d'ondes de l'oscillateur harmonique.

On voit sur cet exemple comment la quantification sur les trajectoires par les paramètres λ, μ, ν est identique à la quantification usuelle lorsque celle-ci repose sur le comportement de la fonction d'onde à l'infini et que les fonctions $\varphi_1(t)$, $\varphi_2(t)$, $\varphi_3(t)$ restent bornées au cours du temps.

MAGNÉTISME. — *Variation avec l'induction du champ de traînage de diffusion.* Note (*) de M. **Pierre Brissonneau**, transmise par M. Louis Néel.

En raison du comportement différent des parois à 90 et 180°, la courbe qui représente la variation en fonction de l'induction du champ de traînage de diffusion doit présenter deux paliers. L'expérience permet de confirmer l'existence de ces deux paliers et d'en déduire des dimensions de domaines élémentaires en accord avec les résultats d'une mesure directe par la méthode de Bitter.

D'après la théorie du traînage de diffusion de L. Néel ([1]), applicable notamment aux atomes de carbone placés à l'état interstitiel dans le

(*) Séance du 19 juillet 1954.

([1]) *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 339; 13, 1952, p. 249.

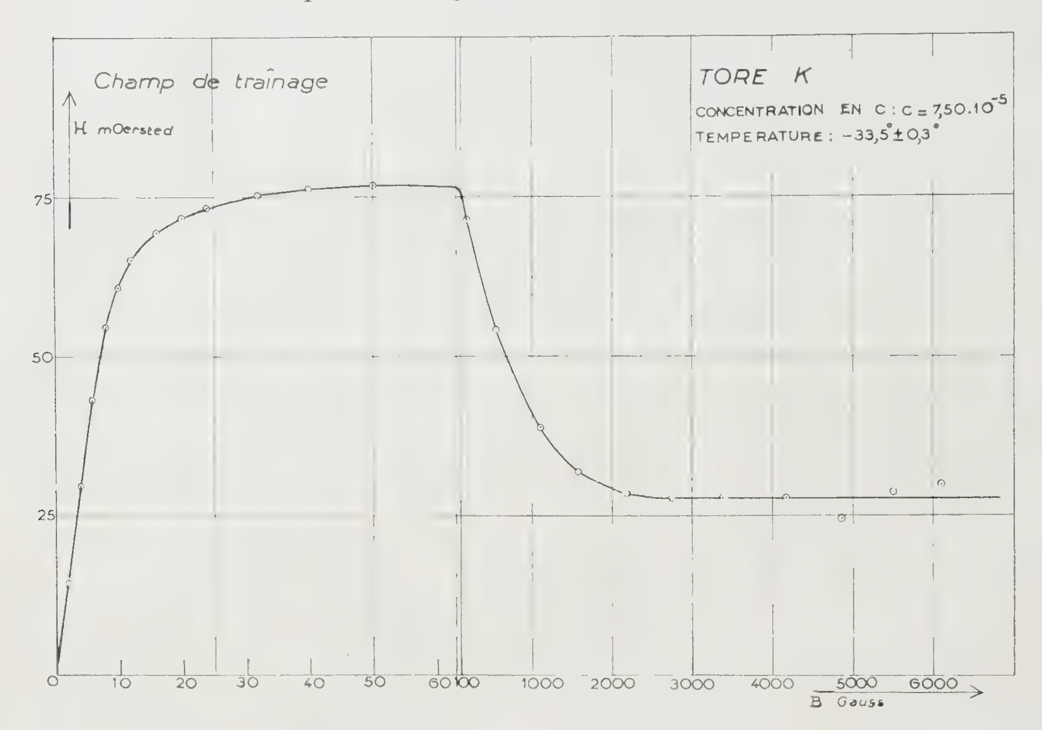
réseau du Feα, l'effet du traînage équivaut à celui d'un champ fictif opposé au champ appliqué, et qui dépend du temps t écoulé depuis la désaimantation et du déplacement de la paroi de Bloch. Ce champ de traînage est nul lorsque le déplacement u de la paroi suit immédiatement le processus de désaimantation; mais, si l'on attend que les atomes de carbone aient pris leur position d'équilibre, la théorie montre que pour obtenir le même déplacement u, il faut appliquer un champ supplémentaire égal au champ fictif pour $t=\infty$, soit $(W_0/J_s)\,f'(u')$ ou $(W_0/2\,J_s)\,f''(u'')$, où J_s est l'aimantation spontanée, W_0 une constante qui dépend de la substance et de la température, et où les indices $'$ et $''$ se rapportent respectivement aux parois à 90 et à 180°. L. Néel a montré que $f'(u')$ croissait régulièrement en fonction de u' depuis zéro jusqu'à une limite égale à 1, pratiquement obtenue dans le cas du fer pour $u' = 500$ Å. Au contraire, $f''(u'')$ commence par croître, passe par un maximum assez aplati et très voisin de 2, décroît ensuite et tend vers une limite égale à zéro pratiquement atteinte pour $u'' = 2\,000$ Å.

Dans une substance réelle, nous avons affaire à un mélange d'un grand nombre de parois à 90° et à 180°, et l'induction B est une fonction linéaire des u' et des u''. Du point de vue expérimental, on peut définir et mesurer un champ fictif de traînage H (B), comme la différence des champs nécessaires pour obtenir la même induction B quand on opère soit à $t=0$, soit à $t=\infty$. En gros, on doit donc s'attendre à ce que H (B) commence par croître en fonction de B jusqu'à un maximum correspondant au maximum de $f''(u'')$ et décroisse ensuite jusqu'à une valeur limite non nulle correspondant à la limite de $f'(u')$.

Pour étudier le phénomène, nous avons, en partant de fer commercial convenablement purifié, préparé des tores de perméabilité initiale égale à 1000 G/Oe et de champ coercitif égal à 0,3 Oe et nous avons constaté que la perméabilité ne dépendait pas du temps t. En ajoutant ensuite une concentration pondérale de $7{,}5.10^{-5}$ de carbone, nous avons obtenu un traînage important. Nous avons déterminé le champ limite de traînage H (B) par extrapolation pour $t=\infty$, en opérant à diverses époques t après la désaimantation, mais à une même valeur de B. La figure montre les résultats obtenus; H (B) commence par croître linéairement avec B, passe par un maximum extrêmement aplati égal à 77 mOe au voisinage de B = 50 G, décroît ensuite et tend vers une limite de 28 mOe atteinte au voisinage de B = 2 000 G. Nous avons vérifié l'existence de ce palier jusqu'à B = 6 000 G. La similitude avec les phénomènes prévus est remarquable.

Cependant, on constate que le maximum est beaucoup plus aplati que celui auquel on pourrait s'attendre d'après la forme de $f''(u'')$. De même, l'approche à la limite est beaucoup plus lente que celle donnée

par une théorie simple relative à la superposition de deux parois fictives, l'une à 90° et l'autre à 180°. Nous pensons que ces particularités sont liées à plusieurs circonstances qui concourent toutes aux mêmes effets : orientations diverses des parois, inégalités dans la répartition des atomes de



carbone, et surtout, dispersion des forces de rappel des parois vers leur position d'équilibre. En fait, comme cette loi de dispersion n'est pas connue, la forme de la courbe H (B) entre B = 50 G et B = 2 000 G, fournit des renseignements valables par une méthode originale.

Pour confirmer que les parois à 180° sont responsables de la chute du champ de traînage au voisinage de B = 600 G, nous avons mesuré les dimensions des domaines élémentaires superficiels de nos échantillons désaimantés, par la méthode des figures de Bitter et nous avons constaté, sur des cristallites convenablement orientés, que la largeur des domaines de fermeture était de l'ordre de 7 à 10 μ. Or, si nous admettons que, dans des champs égaux, les parois à 90° et à 180° subissent des déplacements du même ordre de grandeur, le fait que le champ de traînage sur les parois à 180° est réduit de moitié au voisinage de B = 600 G, c'est-à-dire pour une induction correspondant au 1/40ᵉ de la variation totale d'induction due aux déplacements des parois (— 12 000 à + 12 000 G environ), montre que la distance séparant deux parois doit être de l'ordre de 40 fois l'épaisseur d'une paroi à 180°, soit 8 μ environ, en accord remarquable avec les valeurs expérimentales directes.

En résumé, les résultats de cette étude infirment la théorie de Snoek [2] prévoyant que le champ de traînage tend vers zéro aux grandes inductions et confirment les prévisions de la théorie du traînage de diffusion de L. Néel.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Détermination et interprétation des basses fréquences d'absorption infrarouge de l'éther diméthylique ; application au calcul des fonctions thermodynamiques.* Note de M. **Armand Hadni**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons déterminé deux nouvelles fréquences : 412,2 (déformation C—O—C) et 270 cm^{-1} (torsion CH_3) et précisé la position des vibrations C—O et des pivotements des CH_3. L'ensemble du spectre a permis le calcul de la chaleur spécifique et de l'entropie, à l'aide de données purement spectroscopiques.

Nous avons enregistré, à l'état gazeux, entre 240 et 1200 cm^{-1}, l'absorption de l'éther diméthylique que Crawford n'avait étudiée qu'au-dessus de 450 cm^{-1} [1]. Rappelons les données de Kohlrausch et d'Ananthakrishnan pour l'effet Raman du liquide : 1155 f, *dp*, ? - 1100 f, - 918 F, *p* - 702 tf, ? - 583 f, ? - 414 f, *p* - 300 tf, *p*, ? - 160 f. *p*, ?.

1. *Spectres de* 520 *à* 240 cm^{-1}. — Obtenus avec notre spectrographe à réseau et des filtres convenables [2], ils sont reproduits sur la figure 1.

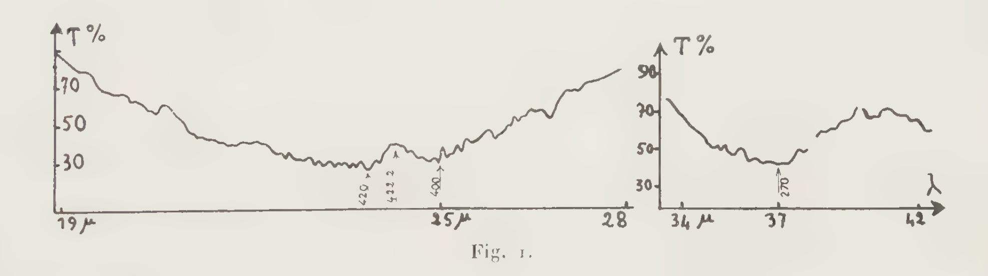


Fig. 1.

Malgré l'incertitude des deux dernières raies Raman, Pitzer avait émis l'hypothèse [3] qu'elles étaient peut-être dues aux vibrations de torsion des CH_3 :

a. dans le même sens : $\nu_{21} = 300$ cm^{-1}, active en absorption et en diffusion (symétrie B_2); 2° en sens contraire : $\nu_{11} = 160$ cm^{-1}, interdite en absorption (symétrie A_2). Notre deuxième spectre, montrant qu'il y a bien une vibration

---

(2) *Physica*, **6**, 1939, p. 161; **6**, 1939, p. 797.

(1) B. L. Crawford et L. Joyce, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1939, p. 307.
(2) A. Hadni, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, p. 375.
(3) *J. Chem. Phys.*, **10**, 1942, p. 605.

active vers 270 cm^{-1}, précise le spectre Raman et confirme l'interprétation de Pitzer. Le premier spectre permet de situer la vibration de déformation du squelette : $\dot{\nu}_7 = 412{,}2$ cm^{-1}.

2° *Spectres de* 1250 *à* 650 cm^{-1} (*fig.* 2). — *a.* Nous observons deux bandes du type parallèle (branches P, Q, R). Or, dans cette région, on en attendait justement deux, correspondant aux vibrations $\dot{\nu}_{16}$ (pivotement parallèle) et $\dot{\nu}_{17}$(C—O asymétrique), de symétrie B_1. Ces deux vibrations sont probablement en résonance, et il est sans intérêt d'adopter $\dot{\nu}_{16} = 1176{,}5$ et $\dot{\nu}_{17} = 1103$ cm^{-1}, ou l'inverse.

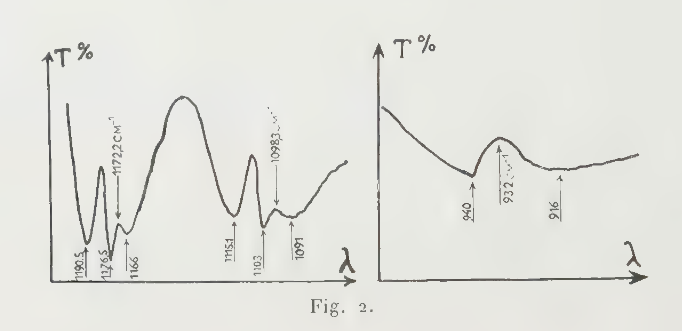


Fig. 2.

b. Le spectre Raman ne comporte, dans cette région, qu'une seule raie polarisée vers 918 cm^{-1}. Elle ne peut que correspondre à la fréquence ν_6 de vibration symétrique C — O. Notre mesure $\dot{\nu}_6 = 932$ cm^{-1}, portant sur le gaz, est plus précise et tient compte de la forme de l'enveloppe (vibration de symétrie A_1, comportant une variation du moment électrique parallèle à l'axe moyen), qui comprend deux branches, P et R.

c. Les pivotements perpendiculaires au plan de symétrie ont des nombres d'ondes plus bas que ceux qui lui sont parallèles, donc inférieurs à 1100 cm^{-1}. L'un, $\dot{\nu}_{10}$, actif en Raman seulement (symétrie A_2), sera situé à 918 cm^{-1}, seule fréquence observée en diffusion entre 1100 et 702 cm^{-1}. L'autre, $\dot{\nu}_{20}$, actif en absorption et en diffusion (symétrie B_2), peut être placé à 940 cm^{-1}, superposé à la branche R de la bande C—O, ce qui expliquerait sa dissymétrie. Cette interprétation conduit ainsi à attribuer aux deux pivotements perpendiculaires, de symétries différentes, des fréquences sensiblement voisines.

d. Il reste à situer le deuxième pivotement parallèle $\dot{\nu}_5$, de symétrie A_1, différente de celle du premier, de telle sorte que, là aussi, il ne peut y avoir résonance. Sa fréquence sera très voisine de celle du premier ($\dot{\nu}_{16} = 1176{,}5$ ou 1103 cm^{-1}). Il est curieux que chacune de ces deux bandes, auxquelles $\dot{\nu}_{16}$ contribue, possède une dissymétrie qu'on peut expliquer par la superposition de deux bandes plus faibles centrées respectivement vers 1172 et 1098 cm^{-1}. On les attribuera à $\dot{\nu}_5$, bien qu'on n'ait pu expliquer ce dédoublement et, dans les calculs, nous prendrons la moyenne de ces deux fréquences, soit $\dot{\nu}_5 = 1135$ cm^{-1}.

Vibration.	Symétrie et fréquence (cm^{-1}).			
	A_1 (IR + R).	A_2 (R seul).	B_1 (IR + R).	B_2 (IR + R)
Valence (C—H)....	$\nu_1 = \nu_2 = 2\,900$	$\nu_8 = 2\,900$	$\nu_{12} = \nu_{13} = 2\,900$	$\nu_{18} = 2\,900$
Déf. CH_3..........	$\nu_3 = \nu_4 = 1\,466$	$\nu_9 = 1\,466$	$\nu_{14} = \nu_{15} = 1\,466$	$\nu_{19} = 1\,466$
Piv. 1 CH_3.........	–	$\nu_{10} = 918$	–	$\nu_{20} = 940$
Piv. 2 CH_3.........	$\nu_5 = 1\,135$	–	$\nu_{16} = 1\,176,5$	–
Valence (C—O)....	$\nu_6 = 932$	–	$\nu_{17} = 1\,103$	–
Déf. (C—O—C)....	$\nu_7 = 412,2$	–	–	–
Torsion CH_3.......	–	$\nu_{11} = 160$	–	$\nu_{21} = 270$

Ces fréquences permettent de calculer la chaleur spécifique et l'entropie à diverses températures :

T (degrés Kelvin).......	200°.	248°.	272°	300°.	333°.	370°.
C_p calorimétrie........	–	–	14,82	15,75	16,81	17,96
C_p^0 spectroscopie.......	12,68	14,00	14,77	15,69	17,00	18,27
S^0 spectroscopie.......	58,17	61,06	62,34	63,86	65,66	67,51
S calorimétrie.........	58,03 ± 0,10	61,01 ± 0,15	–	–	–	–

L'écart, avec les mesures calorimétriques, est inférieur à 0,3 % entre 200 et 272° et ne dépasse pas 1,7 % à 370° K. Si l'on tient compte des approximations faites (gaz parfait, oscillations harmoniques), l'accord apparaît très bon et semble justifier le choix des fondamentales, particulièrement celles de torsion.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la traversée des noyaux légers et lourds de l'émulsion photographique par des protons de* 340 MeV. Note (*) de MM. **Pierre Cüer** et **Jean Combe**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour les noyaux lourds de l'émulsion, le détail des résultats expérimentaux est en bon accord avec un processus en cascade analysé par la technique de Monte-Carlo. Le modèle est peu sensible au rayon nucléaire, mais l'influence du mouvement des nucléons est très mesurable. Pour les noyaux légers, un modèle de nucléons indépendants est inexact, l'hypothèse de sous-structures instantanées semble indispensable.

Nous avons obtenu par la méthode de Monte-Carlo (1) la distribution en énergie, la distribution angulaire, la nature des particules énergiques sortant des noyaux lourds. Ces résultats, en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement montrent que le passage d'un nucléon à travers un noyau lourd est compatible avec le schéma d'une cascade de chocs nucléon-nucléon suivant les lois indiquées précédemment (1), (2).

(*) Séance du 19 juillet 1954.

(1) P. Cüer et J. Combe, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1799.

(2) Au tableau I figurent en particulier les résultats concernant la proportion des différents groupes (P), (P, N), etc. dans lesquels on peut classer les branches d'énergie E sortant de chaque étoile.

Libre parcours moyen et principe d'exclusion. — Nous avons pris $R = 1,37 . A^{1/3} . 10^{-13}$ cm (une valeur plus faible d'environ 15 % paraît possible ([1]) λ_{th} se trouve alors diminué également et le nombre de chocs lors du passage est peu affecté). Nous obtenons ainsi : A 340 MeV, $\lambda_{th} = 4 . 10^{-13}$ cm. A 90 MeV $\lambda_{th} = 2,1 . 10^{-13}$ cm. α, proportion de chocs permis, est trouvé pour chaque énergie incidente. Ainsi à 340 MeV $\alpha_{340} = 0,75$; à 225 MeV $\alpha_{225} = 0,67$; à 125 MeV $\alpha_{125} = 0,55$. Notre résultat final étant statistique nous avons supposé un potentiel moyen d'interaction diminuant en fonction de l'énergie ([3]). Profondeur du puits d'environ 16 MeV pour $E > 150$ MeV et de 20 MeV pour $E = 100$ MeV. Nous obtenons alors les valeurs de

$$\lambda_e \text{ à } 340 \text{ MeV} = 5,3 . 10^{-13} \text{ cm}, \qquad \lambda_e \text{ à } 225 \text{ MeV} = 5,5 . 10^{-13} \text{ cm},$$
$$\lambda_e \text{ à } 90 \text{ MeV} = 3,8 . 10^{-13} \text{ cm}.$$

Distribution des moments. — L'existence d'une distribution des moments des nucléons dans le noyau et l'application du principe de Pauli modifient considérablement l'allure des courbes de diffusion angulaire nucléon-nucléon libre (avec nucléon cible au repos). Au bout d'un seul choc par exemple, les neutrons diffusés lors de l'interaction $(p - n)$ lié ont une distribution angulaire large, largeur à mi-hauteur 54° dans le système du Laboratoire. Elle serait de 30° dans le cas de la diffusion $(p - n)$ libre. Pour la diffusion $p - p$, la largeur est encore plus accentuée et le maximum n'est plus obtenu pour 0°, mais pour 30°. La machine de Monte-Carlo montre également que cette largeur varie peu au cours des chocs. Ces remarques expliquent probablement les résultats de Miller et coll. ([4]) qui ont étudié la distribution angulaire des neutrons énergiques issus du passage de protons de 330 MeV dans des noyaux de Be, Al, Cu, U. La largeur à mi-hauteur est de 54° pour Be (dans cet élément, il y a une grande majorité de passage avec un seul choc), de 59° pour Al et Cu, et 58° pour U (ou le nombre de chocs a augmenté sans affecter notablement la largeur de la distribution).

TABLEAU I. — *Noyaux lourds.* TABLEAU II. — *Noyaux légers.*

(%).	Monte-Carlo 250 étoiles E > 100 MeV.	Expérience 215 étoiles E > 100 MeV.	Monte-Carlo E > 60 MeV. Un choc.	Monte-Carlo E > 60 MeV. Deux chocs.	Expérience E > 30 MeV 277 étoiles.	Sous-structures E > 80 MeV.
P.....	46,5 ± 5	38 ± 5	50,2 ± 5	44,2 ± 5	67 ± 4	67
PN....	7,2 ± 2	9 ± 1,5				
N, 2N.	32 ± 4	38 ± 3	10 ± 2	15,5 ± 2	16,5 ± 2	16
PP....	9,3 ± 1,5	10 ± 1,5	39,8 ± 4	36 ± 4	16,5 ± 2	17
Arrêts.	5 ± 1,5	5 ± 2	0	0	0	–
3P....	0	0	0	4,3 ± 1	–	–

([3]) F. MANDE et T. H. R. SKYRME, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 1028.

([4]) R. D. MILLER, S. E. WELL et R. W. WRIGHT, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 374.

L'influence du mouvement des nucléons se manifeste également par l'angle ω que font les deux particules entre elles après le choc. Si le nucléon cible est au repos, cet angle est de 90°; s'il n'est pas au repos, les valeurs de ω se répartissent symétriquement autour de 90° avec une déviation standard d'environ 27° pour $p-p$ et de 36° pour $p-n$. Cette déviation est d'autant plus grande que le moment des nucléons est plus élevé.

Noyaux légers. — Dans ces noyaux le proton de 340 MeV passe en donnant le plus souvent un ou deux chocs. (On calcule qu'il y a un seul choc dans environ 60 % des étoiles, deux chocs dans 30 %.) Comme on le voit dans le tableau II le passage choc par choc donne moins de protons énergiques à la sortie du noyau qu'il y en a expérimentalement. Cet excès de protons trouve une explication directe si l'on suppose pour un noyau léger de l'émulsion (C, O et même N) l'existence d'une sous-structure instantanée α, deutons, etc. ([5]). Le passage du proton incident peut être schématiquement considéré comme donnant lieu à la fois à une diffusion élastique par ces sous-structures (dans ce cas, il n'y a pas échanges de charges) et à une diffusion inélastique pour ces mêmes sous-structures (par choc contre les nucléons qui les composent). On retrouve les résultats expérimentaux si l'on suppose 30 % de passages à diffusion élastique et 70 % avec diffusion inélastique (soit $\sigma_i/\sigma_T = 0,7$). Cette valeur est voisine de celle obtenue à partir des résultats donnés par Schamberger ([6]) pour la diffusion p-d à 240 MeV ($\sigma_i/\sigma_T \sim 0,8$). L'interaction (nucléon, α) est mal connue expérimentalement. Toutefois, on sait que la diffusion élastique différentielle $d\sigma_e/d\Omega$ est importante surtout aux petits angles (c'est-à-dire pour les faibles transferts d'énergie). Il arrive alors qu'il y ait trop peu d'énergie laissée pour former une étoile visible. Un tel effet a pour résultat de diminuer en apparence la contribution des sous-structures à ces petits angles, ce qui est frappant expérimentalement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse du mécanisme de la formation de cristaux mixtes par étude cryoscopique en milieu sel fondu* [SO_4Na_2]. Note ([*]) de M. **Georges Petit**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une récente publication ([1]), ([2]), nous avons étudié par une méthode cryoscopique les relations existant entre la nature d'un ion et son intégrabilité dans un cristal mixte.

([5]) P. Cüer et J. Combe, *Comptes rendus*, 234, 1951, p. 43.

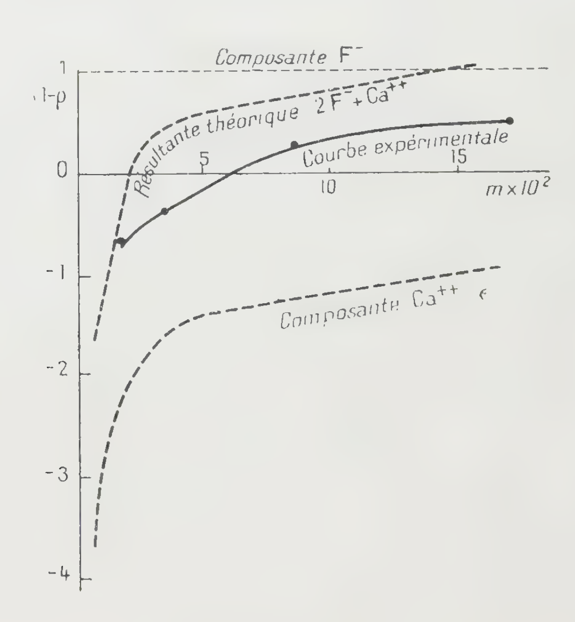
([6]) *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 424.

([*]) Séance du 5 juillet 1954.

([1]) *Colloque des hautes températures*, mai 1954.

([2]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 261.

Nous avons suivi cette fois cette même intégrabilité pour des sels binaires formés des ions précédemment étudiés; les résultats étant représentés en portant en abscisses la molarité et en ordonnées la valeur de $1 - \rho$, où ρ représente le rapport des concentrations du soluté dans le cristal et le liquide (*fig.* 1). On constate que pour certains sels la dépression thermique globale donnée pour une molarité donnée est la somme algébrique des dépressions thermiques partielles données par chaque ion considéré isolément, c'est-à-dire que ceux-ci peuvent ainsi être considérés comme complètement coupés dans la zone de molarité étudiée, c'est le cas de FK, ClK, ClRb, Cl_2Ba, F_2Ba, approximativement BrK.



Par contre certains autres (FCa, FLi) donnent des courbes expérimentales différant de la courbe théorique calculée à partir des ions supposés distincts, ce qui ne peut suivant nous que s'expliquer par un regroupement des ions pour donner des molécules entières, d'intégrabilité différente. Nous avons sur la figure représenté les résultats obtenus avec le fluorure de calcium.

On constate que la courbe expérimentale est plus basse que la courbe théorique, ce qui semblerait peut être prouver que l'intégrabilité de la molécule entière est supérieure à celle des ions constituants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Manifestation de l'effet stérique dans l'absorption des dérivés du phénanthrène.* III. *Étude de quelques dérivés 2-substitués.* Note (*) de Mme **Ordibehechte Ghaznavi-Vadhe**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'étude spectrographique quantitative de quelques dérivés 2-substitués du phénanthrène montre que l'atome de carbone 2 se comporte comme un carbone benzénique. Il y a une étroite parenté entre les isomères 2- et 3-substitués bien que l'interaction entre le noyau et les substituants non saturés soit nettement moins accusée pour les premiers.

L'étude spectrographique quantitative de certains dérivés 9- et 3-substitués du phénanthrène [1] avait permis d'observer des différences intéressantes dans le comportement des isomères de position surtout en ce qui concerne l'intensité du « couplage » qui s'exerce entre le noyau et les fonctions et de mettre en évidence, une fois de plus, le caractère « hyperaromatique » de l'atome de carbone 9.

Des recherches analogues entreprises dans la série des dérivés 2-substitués ont montré que, conformément à ce que l'on pouvait prévoir, les effets produits par l'introduction de radicaux non saturés en position 2 se rapprochent bien plus de ceux de la série 3 que de ceux de la série 9. Les atomes de carbone 2 et 3 présentent, tous les deux, un caractère nettement benzénoïde; cependant le couplage qui s'exerce entre le noyau phénanthrénique et une fonction donnée est, toutes choses égales par ailleurs, beaucoup moins énergique dans le cas des dérivés 2-substitués qui présentent, en général, dans leur spectre d'absorption un plus grand nombre de bandes fines propres au noyau.

Comme dans les cas précédemment étudiés, l'introduction d'un radical saturé, tel qu'un alcoyle, en position 2 produit un effet spectral très faible se traduisant principalement par une légère diminution de la structure fine dans la partie la plus proche du visible (*fig.* 1, courbe 1). Le groupe (A) du spectre du 2-propionylphénanthrène (*fig.* 1, courbe 2) comprend cinq bandes fines tandis que dans le groupe correspondant du spectre du phénanthrène on en compte sept [2].

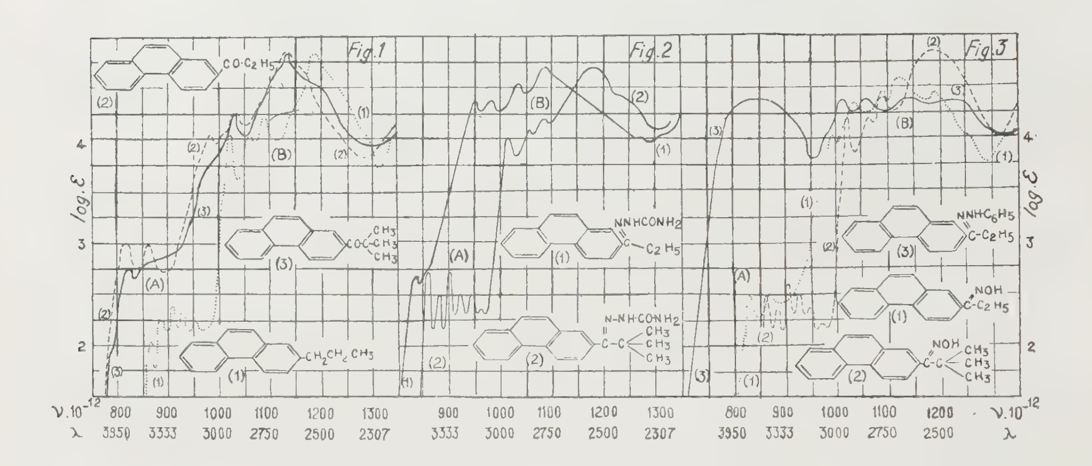
Il n'en est plus ainsi lorsque le substituant est un radical non saturé tel que le groupement cétonique; par exemple, le passage du phénanthrène ou d'un 2-alcoylphénanthrène au acylphénanthrènes à chaîne linéaire comme le 2-propionylphénanthrène (*fig.* 1, courbe 2) se manifeste dans le spectre par un effet bathochrome notable et surtout par une éléva-

(*) Séance du 12 juillet 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 595 et 1522.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 595.

tion considérable de l'intensité d'absorption dans la région la plus proche du visible. Contrairement à ce qui se passe dans les séries 9 et 3, certaines bandes fines des groupes (A) et (B) persistent. D'autre part, l'accumulation de radicaux au voisinage immédiat de la fonction CO produit un effet beaucoup moins accusé lorsque cette fonction se trouve liée au carbone 2. Le spectre du 2-pivalylphénanthrène (*fig.* 1, courbe 3) ne présente que de faibles différences avec celui de son homologue à chaîne rectiligne, le 2-propionylphénanthrène, tandis que les dérivés 9 accusent, dans les mêmes conditions, un relâchement partiel du « couplage » par l'effet stérique. A ce point de vue le comportement des 2-acylphénanthrènes est tout à fait semblable à celui des isomères 3 ([3]).



Si l'on passe des cétones à leurs dérivés azotés : les semicarbazones, les oximes et les phénylhydrazones (*fig.* 2 et 3), l'analogie entre les phénanthrènes 2- et 3-substitués devient encore plus frappante. Dans les deux séries, et contrairement à ce qui a lieu pour les dérivés 9-substitués, le « couplage » entre le noyau aromatique et la fonction azométhinique =C=N— ne se produit qu'en présence d'un radical fortement ramifié. La semicarbazone du 2-propionylphénanthrène possède la forme « absorbante ». Dans son spectre (*fig.* 2, courbe 1) de même que dans ceux de l'oxime (*fig.* 3, courbe 1) et de la pénylhydrazone (*fig.* 3, courbe 3 » correspondantes un couplage très net se manifeste entre le noyau et le groupe =C=N—; en dehors de l'effet bathochrome affectant l'ensemble de l'absorption, il y a une forte élévation d'intensité et une diminution de la structure fine dans la partie la plus proche du visible.

Par contre, si l'on introduit au voisinage immédiat de la fonction azométhinique un radical ter. butyle on observe un phénomène de « découplage »

([3]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1522.

complet par l'effet stérique. La semi-carbazone du 2-pivalylphénanthrène (*fig.* 2, courbe 2) est « transparente » et son spectre est extrêmement voisin de celui du phénanthrène lui-même. Le même phénomène a lieu pour l'oxime [*voir* sur la figure 3 les courbes de l'oxime de 2-propionylphénanthrène (courbe 1) et de l'oxime de 2-pivalylphénanthrène (courbe 2)].

En résumé : du point de vue spectral l'atome de carbone 2 du phénanthrène se comporte comme un carbone benzénique. Il existe une étroite analogie entre les dérivés 2- et 3-substitués. La principale différence réside dans l'intensité du couplage s'exerçant entre le noyau et les substituants non saturés. En règle générale, ce couplage est plus intense dans les dérivés 3.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Épitaxies de* As_4O_6 *sur la fluorine et de* CuCl *sur la blende. Recouvrements géométriques de liaisons.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Monier** et **Raymond Hocart**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans chacun de ces exemples une loi réticulaire d'épitaxie fait prévoir deux orientations de cristaux déposés sur le clivage porteur. Une seule orientation est observée.

L'arsénolite As_4O_6 s'accole par son plan (111) sur le clivage (111) de la fluorine, le chlorure cuivreux CuCl par son plan (110) sur le clivage (110) de la blende.

Ces deux épitaxies ont été obtenues par sublimation et la seconde, en outre, à partir d'une solution de CuCl.

L'arsénolite se présente en cristaux très plats ayant la forme de triangles équilatéraux; les correspondances dipériodiques de paramètres absolus sont comme :

$$2[110]CaF_2 = 7,70\ \text{Å}; \qquad [110]As_4O_6 = 7,81\ \text{Å}$$

avec un écart relatif de $+1,4\ \%$.

Les cristaux de chlorure cuivreux ont dans leur plan d'accolement un contour de triangles isocèles [section d'un tétraèdre par (110)]; les correspondances dipériodiques de paramètres absolus sont comme :

$$[001]ZnS = 5,41_2\ \text{Å}; \qquad [001]CuCl = 5,40_5\ \text{Å};$$

avec un écart relatif de $-0,1\ \%$.

Dans les deux cas les concordances réticulaires sont excellentes.

Appliquons aux cristaux de As_4O_6 les opérations de symétrie du réseau plan (111) de CaF_2, et aux cristaux de CuCl les opérations de symétrie du réseau plan (110) de ZnS. Dans chaque cas *deux orientations* de cristaux sont possibles, c'est-à-dire *deux positions* régies par une même loi de concordances réticulaires planes.

(*) Séance du 19 juillet 1954.

Nous n'avons jamais observé qu'*une seule orientation* dans toutes les préparations faites, que ce soit pour As_4O_6 sur la fluorine ou pour Cu Cl sur la blende (A partir de solution L. Royer signalait avoir observé deux orientations de CuCl sur la blende).

Si, après avoir fait un clivage, nous produisons une épitaxie sur les deux faces obtenues, puis si nous replaçons les deux fragments du cristal porteur dans la position mutuelle exacte occupée avant le clivage, nous faisons les observations suivantes :

Pour As_4O_6 sur CaF_2, les triangles orientés sur une face de clivage sont symétriques de ceux qui sont orientés sur l'autre face; cette symétrie a lieu par rapport à un de leurs côtés, c'est-à-dire par rapport à un axe binaire du cristal porteur.

Pour CuCl sur ZnS, les triangles orientés sur une face de clivage se superposent à ceux qui sont orientés sur l'autre face de ce clivage; l'élément de symétrie est un miroir du cristal porteur. Il y a bien orientation unique systématique des cristaux déposés sur chacune des faces d'un clivage donné.

En plus des concordances réticulaires dans le plan d'accolement, considérons entre atomes voisins les liaisons contenues dans le plan d'accolement ou obliques à ce plan dans une couche de passage. Nous constatons que dans chacune des épitaxies décrites, les deux orientations de cristaux répondant à une même loi de concordance réticulaire ne sont pas équivalentes structuralement. Une seule orientation des cristaux d'arsénolite et une seule orientation des cristaux de chlorure cuivreux sont telles qu'il y a recouvrement approché de certaines liaisons courtes du support et du dépôt. L'autre orientation ne présente pas de recouvrements.

1° As_4O_6 *sur fluorine.* — Coordonnées d'atomes et d'ions dont les liaisons sont en recouvrement approché.

$$\text{As} : u, u, u, \quad \text{avec} \quad u = -0{,}103, \qquad \text{O} : v, 0, 0, \quad \text{avec} \quad v = 0{,}175;$$

$$\text{liaison As} - \text{O} = 1{,}80\ \text{Å}, \qquad a_0 = 11{,}05\ \text{Å};$$

$$\text{Ca} : -\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \qquad \text{F} = 0, 0, 0;$$

$$\text{liaison Ca} - \text{F} = 2{,}36\ \text{Å}, \qquad a_0 = 5{,}45\ \text{Å}.$$

Espacement des plans structuraux (111) contenant As ou F et O ou Ca respectivement liés :

$$As_4O_6 = 0{,}85_4\ \text{Å}, \qquad CaF_2 = 0{,}78_6\ \text{Å}.$$

La sénarmontite Sb_4O_6, pour laquelle $a_0 = 11{,}13$ Å et l'espacement de plans structuraux (111) est égal à 0,996 Å, ne donne qu'une tendance à l'orientation unique.

2° CuCl *sur blende.*

Cu : 0, 0, 0 ; Cl : $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; Cu — Cl 2,34 Å ;

Zn : 0, 0, 0 ; S : $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; Zn — S 2,34 Å.

Ces deux exemples montrent qu'un aspect structural peut être associé utilement à la théorie réticulaire classique des épitaxies.

HYDROLOGIE. — *Solubilisation par les eaux naturelles de l'arsenic lié au fer dans les roches sédimentaires.* Note de M. **Marcel Le Peintre**, présentée par M. Louis Hackspill.

La solubilisation de l'arsenic lié au fer dans les roches sédimentaires dépend essentiellement de la valeur du potentiel d'oxydoréduction des eaux naturelles réagissantes.

La présence de l'arsenic a été particulièrement signalée dans les eaux ferrugineuses froides ou chaudes. Les travaux de la Société d'Hydrologie Médicale de 1861 à 1863, analysés par M. Léonardon (1), ont amené cet auteur à la conclusion suivante : « L'arsenic existe dans un grand nombre d'eaux même froides et son existence est corrélative à la présence du fer dans ces mêmes eaux ou dans les dépôts spontanés qu'elles forment au contact de l'air ». La présence d'arsenic dans les dépôts ferrugineux indique que ce métalloïde a dû précipiter avec le fer. Cette hypothèse fut vérifiée par A. Gautier (2) qui utilisa ce phénomène comme technique de dosage des traces d'arsenic en solution. Cet auteur a montré que le Fe III en précipitant entraîne quantitativement l'arsenic III et V. On comprend alors aisément l'échec des tentatives de dissolution en présence d'air de l'arsenic des roches ferrugineuses.

Les chimistes se sont alors demandé sous quelle forme est l'arsenic dans les eaux ? Byasson (3) fut le seul à penser que l'arsenic est trivalent et le fer qui l'accompagne bivalent. Les autres auteurs Thénard (4), Bouquet (5), Jacquot et Willm (6) pensaient que l'arsenic est pentavalent. En 1951, avec H. R. Olivier (7), j'ai pu montrer l'exactitude de l'hypothèse de Byasson par la méthode polarographique, ces résultats ont été confirmés

(1) *Thèse*, Paris, 1924.
(2) *Bull. Soc. Chem.*, 29, 1903, p. 859.
(3) *Ann. Soc. Hydr. méd.*, 27, 1811, 1882, p. 102.
(4) *Comptes rendus*, 39, 1854, p. 763.
(5) *Ann. Chim. Phys.*, 42, 1854, p. 278.
(6) *Les eaux minérales de France*, 1894, p. 75.
(7) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 353.

depuis sur un plus grand nombre d'eaux arsenicales ferrugineuses. De l'ensemble de ces observations analytiques il est logique de déduire que l'arsenic lié au fer dans les roches doit passer avec ce métal en solution si ces deux éléments sont amenés au préalable à l'état arsénieux et à l'état ferreux. Cette hypothèse de travail a été vérifiée par les expériences que je vais décrire : Tous les essais de dissolution ont été réalisés avec du tuffeau d'Anjou (roche calcaire renfermant environ 2 mg d'arsenic et 1 g de fer par kilogramme) le pH des solutions réagissantes a été fixé à 7,3. Au pH 7,3 Fe II sera soluble puisque sa précipitation n'est complète qu'au pH 9,3, le Fe III lui, est insoluble à partir du pH 3,4, ces valeurs peuvent être plus élevées en présence de composés organiques ou minéraux complexants. Les potentiels d'oxydoréduction au pH 7,3 ont pour valeurs approximatives — 0,200 V pour Fe II et + 0,500 V pour As III. L'état ferreux entraîne donc automatiquement l'état arsénieux. Pour obtenir au pH 7,3 un potentiel d'oxydoréduction suffisamment bas pour réduire Fe III jai eu recours à un artifice pour retarder la décomposition de l'hydrosulfite de sodium utilisé. Les hydrosulfites alcalins se dismutent en soufre, hydrogène sulfuré et sulfite. En ajoutant du sulfite à la solution d'hydrosulfite j'ai considérablement retardé par action de masse la décomposition de l'hydrosulfite. J'ai vérifié que la solution hydrosulfite-sulfite réduisait, en le solubilisant, l'hydroxyde ferrique en caractérisant l'ion Fe^{++} en solution par la diméthylglyoxime ferreuse ou le $\alpha\alpha'$-dipyridyl. L'expérience suivante a été réalisée : 20 g de tuffeau d'Anjou renfermant 2 mg d'arsenic par kilogramme ont été mis en contact à l'abri de l'air avec 100 cm^3 d'une solution réductrice à pH 7,3 contenant 10 g d'hydrosulfite de sodium et 5 g de sulfite de sodium par litre. Après 24 h, le liquide filtré renfermait 50 mg de Fe II et 0,1 mg d'arsenic par litre, le 1/4 de l'arsenic de la roche a donc été solubilisé. Le pH est resté constant pendant la durée des essais, je n'ai pas fait agir le gaz carbonique, de ce fait, la solution obtenue ne contient que 20 mg de CaO par litre. Il n'y a pas eu attaque de la roche par acidification mais simplement solubilisation de l'arsenic et du fer amenés par réduction sous une forme plus soluble dans les conditions physico-chimiques définies par l'expérience. Sur une terre recueillie sur le tuffeau d'Anjou et renfermant 5 mg d'arsenic par kilogramme, j'ai dissous dans les mêmes conditions 0,2 mg d'arsenic par litre. Après l'examen du mémoire de H. Margulis et J. Gane [8] montrant que As_2O_3 n'est pas fixé par CO_3Ca et celui de P. Boischot et J. Hebert [9] mettant en évidence la fixation de As_2O_5 par CO_3Ca, j'ai pensé qu'il serait intéressant de traiter le tuffeau d'Anjou par une solution réductrice à pH 7,3 (hypo-

(8) *Ann. Agro.*, 18, 1948, p. 175.
(9) *Ann. Agro.*, 18, 1948, p. 426.

sulfite de sodium N/10), ayant un potentiel d'oxydoréduction de + 0,250 V. A ce potentiel Fe III n'est pas réduit mais As V l'est. Dans ces conditions, je n'ai pas obtenu de dissolution appréciable d'arsenic.

L'ensemble de ces essais nous montre la liaison de l'arsenic et du fer qui a dû se produire au moment de la formation de la roche.

Notons, enfin, que l'abaissement du potentiel d'oxydoréduction des eaux naturelles peut être obtenu par les phénomènes biochimiques, c'est ainsi que Betremieux ([10]) a montré la réduction du Fe III en Fe II par les bactéries du sol.

Pratiquement l'hydrologue ne devra pas omettre de rechercher l'arsenic dans les eaux ferrugineuses, des intoxications graves ayant été signalées par J. Willye ([11]) avec une eau circulant dans un calcaire ferrugineux contenant 11 mg d'arsenic par kilogramme.

PHYSIOLOGIE. — *Action méthémoglobinisante et transformations métaboliques des dérivés de l'aniline. Étude du dianilide aconitique.* Note (*) de MM. **André Cier** et **Barthélemy Drevon**, présentée par M. Robert Courrier.

L'action antipyrétique du dianilide aconitique ([1]), mise en évidence sur le Lapin en état d'hyperthermie provoquée, est de même intensité que celle de l'acétanilide mais elle ne s'accompagne pas des effets secondaires toxiques (action méthémoglobinisante, atteinte des hématies) signalés avec les antipyrétiques usuels.

Cette observation nous a incité à étudier le métabolisme de cet anilide.

Quel que soit le métabolite responsable de la transformation de l'hémoglobine en méthémoglobine, B. B. Brodie et J. Axelrod ([3]) rapportent l'action méthémoglobinisante de l'acétanilide à la désacétylation d'une faible quantité en aniline libre. Chez l'Homme, après ingestion d'acétanilide, ces auteurs ont en effet constaté une certaine corrélation entre le

---

([10]) *Ann. Agro.*, 1951, p. 193.

([11]) *Can. Publ. Health J.*, 28, 1937, p. 128.

(*) Séance du 12 juillet 1954.

([1]) Préparé par l'un de nous ([2]), le dianilide aconitique, $C_{18}H_{16}O_4N_2$, possède la formule développée suivante :

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-NH-C_6H_5 \\ | \\ C-CO-NH-C_6H_5 \\ \| \\ CH-COOH \end{array}$$

([2]) A. Cier, *Thèse Doct. Pharm. État*, Lyon, 1954.

([3]) *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 94, 1948, p. 29.

taux d'aniline plasmatique et la méthémoglobinémie. Auparavant, H. O. Michel et ses collaborateurs ([4]) avaient montré que l'acétanilide était rapidement hydrolysé *in vitro* par de nombreux tissus animaux, en particulier le foie et le rein.

Nous inspirant de ces travaux, nous avons étudié, *in vitro*, l'hydrolyse enzymatique du dianilide aconitique et recherché ses métabolites éventuels.

1. *Hydrolyse enzymatique du dianilide aconitique.* — L'action hydrolysante de suspensions tissulaires de foie et de rein prélevés sur un rat adulte a été étudiée avec l'acétanilide et le dianilide aconitique en reprenant le mode opératoire des auteurs précités. Il a été constaté que le dianilide aconitique n'est pratiquement pas hydrolysé par ces tissus à l'inverse de l'acétanilide.

2. *Recherche des métabolites éventuels du dianilide aconitique.* — L'étude des formes d'élimination de cet anilide a été limitée chez l'Homme et chez le Chien, à la recherche et au dosage éventuel de l'aniline libre, de l'aniline combinée et du paraminophénol. Dans toutes les expériences réalisées, et compte tenu de la limite de sensibilité des réactions utilisées ([5]), nous n'avons pu mettre en évidence dans le sang et l'urine, ni aniline libre, ni paraminophénol. Seule l'aniline, *sous une forme conjuguée* a été décelée dans ces liquides au cours des premières heures de l'élimination. La présence d'une forme conjuguée de l'aniline, autre que le dianilide aconitique, impliquerait son hydrolyse préalable.

Il est classiquement admis que les groupements aminés ne subissent dans l'organisme qu'une simple acétylation, et l'hydrolyse du dianilide aconitique devrait conduire à la présence dans le sang et l'urine, d'aniline libre, d'acétanilide, et de leurs métabolites, essentiellement le paraminophénol. L'absence de paraminophénol, nous permet donc de conclure que le dianilide aconitique est éliminé de l'organisme sans transformation.

Dépourvu d'action méthémoglobinisante *in vivo*, le dianilide aconitique se distingue aussi de l'acétanilide par son métabolisme, et l'absence simultanée d'aniline libre et de méthémoglobine dans le sang après administration de cet anilide est en accord avec l'hypothèse de B. B. Brodie et J. Axelrod ([3]) sur le rôle joué par la désacétylation de l'acétanilide dans la formation de méthémoglobine.

([4]) H. O. Michel, F. Bernheim et M. L. C. Bernheim, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 61, 1937, p. 321.

([5]) Nous décrivons ailleurs ([2]) les microméthodes adaptées aux dosages biologiques qui permettent de déterminer moins de 1 μg d'aniline ou de paraminophénol dans la prise d'essai.

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet stimulant des gonadotrophines de Mammifères sur la reproduction des Daphnies.* Note de M. **Georges Čehović**, présentée par M. Robert Courrier.

Depuis 1936, de nombreuses recherches ont démontré l'existence de mécanismes hormonaux chez les Invertébrés, en particulier chez les Insectes et les Crustacés.

V. Wigglesworth ([1]), P. Poulson ([2]) et P. Joly ([3]) ont décrit l'activité hormonale des *corpora allata-corpora cardiaca* sur les gonades des Insectes. Ces organes auraient un rôle comparable à celui de l'hypophyse chez les Vertébrés [P. Joly ([3]), B. Hanstroem ([4]), M. Thomsen ([5])].

D'après H. Heyl ([6]), G. Towsend et C. Lucas ([7]), la gelée royale des Abeilles renfermerait une hormone œstrogène et gonadotrophe; un extrait de cette gelée déterminerait le développement des follicules ovariens chez la Ratte impubère.

En utilisant, en clinique, la réaction de grossesse de Galli-Mainini, nous avons observé un accroissement notable des parasites dans l'urine des grenouilles, quand la réaction était positive.

En ajoutant de l'urine de femme enceinte à des élevages de Daphnies, nous avons nettement stimulé leur reproduction.

Depuis 1951, nous avons entrepris des expériences avec diverses préparations de produits gonadotrophes sur une souche de *Daphnia magna* (Straus) provenant du lac de Bochinj (Yougoslavie).

Des travaux très approfondis ont été faits sur ce Cladocère [Cl. Mortimer ([8]), M. von Dehn ([9]), M. van Herwerden ([10]), A. Pacaud ([11]), M. Treillard ([12]), E. Fluckiger ([13])], mais le problème de son élevage dans un milieu complètement synthétique n'est pas encore entièrement résolu.

([1]) *Nature*, **136**, 1936, p. 338.
([2]) *Transact. Connecticut Acad. Arts. Sc.*, **36**, 1945, p. 449-469.
([3]) *Annales Biol.*, **21**, 1945, p. 1-34.
([4]) *Endocrinologie des Arthropodes, Colloques int. du C. N. R. S.*, **4**, 1947, p. 182-208.
([5]) *Nature*, **154**, 1940, p. 28.
([6]) *Sciences*, **89**, 1939, p. 540.
([7]) *Biochem. J.*, **34**, 1940, p. 1155-1162.
([8]) *Zool. Jahrbucher*, **56**, 1936, p. 324.
([9]) *Zeitschr. f. vergl. Physiol.*, Bd., **13**, 1930, p. 334-358.
([10]) *Arch. Mikr. Anat.*, **98**, 1923, p. 221.
([11]) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1050.
([12]) *Comptes rendus*, **179**, 1924, p. 1090.
([13]) *Experientia*, **5**, 1949, p. 486.

Dans nos expériences résumées ici, nous nous sommes inspiré des méthodes d'élevage des auteurs allemands [Naumann ([14])].

Notre milieu d'élevage est le suivant : on mélange 1 l d'eau de puits et 1 kg de terre de jardin ; on fait bouillir l'ensemble à l'autoclave. On prélève le liquide qui surnage et on le dilue dans de l'eau de puits (entre 5-10 %). On ajoute ensuite une petite quantité d'urine de vache non gestante.

Comme nourriture, nous avons utilisé un mélange d'algues d'eau douce (Croocus et Chlorella), cultivées dans le même milieu.

Nous avons toujours travaillé dans les conditions que nous avons rendues le plus possible identiques (lumière, température, oxygène, pH, saison) et avec des Daphnies de la même ponte.

Nous avons observé que, dans les conditions favorables, avec une quantité suffisante de nourriture et d'oxygène, et un nombre restreint d'individus pour un volume donné d'eau, les Daphnies se reproduisent parthénogénétiquement dans le laboratoire pendant des années.

En ajoutant des solutions d'hormones gonadotrophes dans le liquide d'élevage, nous avons constaté deux faits principaux :

1° une augmentation indubitable du nombre des jeunes par ponte,

2° un nombre plus élevé de pontes dans un même laps de temps.

Pour mieux analyser l'effet de l'hormone, nous nous sommes efforcé d'opérer de façon rigoureuse, toutes autres conditions étant identiques.

Après un grand nombre d'expériences, nous avons constaté qu'en augmentant la concentration de l'hormone, nous obtenons l'élévation du nombre des jeunes jusqu'à un certain niveau. En dépassant cet optimum, le nombre des jeunes s'abaisse. L'optimum d'effet semble se trouver entre 0,3-0,6 unité internationale par centimètre cube du milieu. Pour mieux illustrer cet effet, nous donnons ici les résultats d'une de nos nombreuses expériences.

On observe pendant trois périodes consécutives de 5 jours chacune 4 élevages de Daphnies de la même ponte. Chaque lot renferme cinq sujets. Le premier sert de témoin; les trois autres sont soumis à différentes concentrations d'hormone gonadotrophe (a, b, c). On retire chaque jour les jeunes pondus dans chacun des lots et on les compte. Le total des jeunes pondus par élevage dans une période de 5 jours est divisé par 5, on obtient ainsi la moyenne par Daphnie pour cette période. Dans le tableau ci-après, les trois groupes cités, correspondent aux concentrations d'hormone gonadotrophe suivantes : $a = 0{,}28$, $b = 0{,}42$ et $c = 0{,}7$ unité par centimètre cube de milieu.

L'effet stimulant des gonadotrophines de Mammifères sur la reproduction des Daphnies que nous signalons ici, soulève un certain nombre de questions. La première est de savoir si cet effet est dû à la partie active de l'hormone. Pour le mettre en évidence nous avons, dans des expériences encore en cours,

([14]) *Handb. d. Biol. Arbeitsmeth*, Bd. 9, Teil 2/2 *a*, 1922, p. 1435.

ajouté au contrôle les mêmes quantités d'hormone inactivée par chauffage à 68°C pendant 1 h. Cette inactivation entraîne une réduction du nombre des jeunes par rapport à l'hormone intacte.

Périodes de cinq jours consécutives.	Contrôle (5 daphnies) jeunes pondus.	Avec hormone (5 Daphnies dans chaque groupe) jeunes pondus.			Moyenne par une Daphnie (contrôle).	Moyenne par une Daphnie avec hormone.		
		a.	*b.*	*c.*		*a.*	*b.*	*c.*
13-17 septembre....	43	52	45	56	8,6	10,4	9	11,2
18-22 »	55	125	133	102	11,0	25,0	26,6	20,4
23-27 »	13 (*)	69	72 (*)	77	3,25	13,8	17,1	15,4
TOTAL.......	111	246	250	235	7,61	16,4	17,5	15,6

(*) Une Daphnie morte.

GÉNÉTIQUE. — *Sur le déterminisme génétique du polymorphisme, chez* Cepæa nemoralis *L.* Note de M. **Maxime Lamotte**, présentée par M. Maurice Caullery.

A coté du gène inhibiteur de l'ensemble des bandes (b_+), existent deux gènes inhibiteurs partiels, B_1 et B'_3, déterminant respectivement les formes 00300 et 00345. Ces trois gènes ne sont pas allèles et ne présentent même aucune liaison génétique. B_1 et B'_3 sont également indépendants l'un et l'autre du gène *j* de coloration de la coquille, auquel, en revanche, b_+ apparaît très étroitement lié.

L'Escargot des bois, *Cepæa nemoralis* L., est bien connu par la multiplicité de ses variétés, que déterminent notamment la couleur jaune ou rose de la coquille et diverses combinaisons de bandes sombres. Les travaux de Lang (1904-1912), consacrés au mécanisme de la transmission héréditaire des caractères de ce polymorphisme, ont montré l'existence de deux gènes dont l'action modifie la forme normale à cinq bandes : un gène inhibiteur total des bandes, dominant sur son allèle normal, et qui conduit au type sans bandes (formule 00000); un gène inhibiteur des bandes 1, 2, 4 et 5, conduisant à la forme à une seule bande, 00300; ce gène est lui aussi dominant sur l'allèle normal permettant la présence des cinq bandes, mais dominé, disait Lang, par l'inhibiteur total des bandes.

Il est maintenant possible, à la suite d'élevages laborieux poursuivis depuis plusieurs années, d'apporter quelques résultats précis qui viennent compléter ceux de Lang. Leur intérêt essentiel est de permettre une analyse plus étendue de la structure génétique des populations naturelles, domaine d'étude dans lequel cette espèce constitue un matériel de choix.

Une première série de croisements montre que le gène B_1, déterminant le système de bandes 00300, n'est pas un allèle de l'inhibiteur total conduisant à la forme 00000, que nous avons précédemment appelé b_+ (allèle *b*); nous

désignerons par b_5 l'allèle normal de B_1. Les deux gènes b_+ et B_1 se comportent même comme totalement indépendants :

N°		
9.............	[00000] × [12345] →	26 [00000] + 16 [00300] + 17 [12345]
19.............	» » →	16 [00000] + 8 [00300] + 6 [12345]
36.............	» » →	100 [00000] + 60 [00300] + 44 [12345]
V 17.............	» » →	29 [00000] + 18 [00300] + 14 [12345]

back-cross conformes au schéma théorique :

$$\left[\frac{b_+}{b}\,\frac{B_1}{b_5}\right]\times\left[\frac{b}{b}\,\frac{b_5}{b_5}\right]\rightarrow\underbrace{\frac{1}{4}\left[\frac{b}{b}\,\frac{B_1}{b_5}\right]+\frac{1}{4}\left[\frac{b}{b}\,\frac{b_5}{b_5}\right]}+\frac{1}{4}\left[\frac{b}{b}\,\frac{B_1}{b_5}\right]+\frac{1}{4}\left[\frac{b}{b}\,\frac{b_5}{b_5}\right]$$

$$[00000]\quad[12345]\qquad\qquad\frac{1}{2}[00000]\qquad\qquad\frac{1}{4}[00300]\quad\frac{1}{4}[12345]$$

De la même façon, nos croisements montrent l'existence d'un gène inhibiteur des deux bandes supérieures 1 et 2, déterminant donc le système de bandes 00345

N°		
V 3..........	[00345] × [12345] →	16 [00345] + 17 [12345]
V 25..........	» » →	19 [00345] + 17 [12345]

Ce gène, que nous appellerons B'_3, n'est allèle ni de b, b_+, ni de B_1, b_5, mais occupe un locus propre (allèle usuel b'_3, permettant la réalisation des cinq bandes). Les croisements (back cross) suivants montrent qu'il est indépendant de ces deux couples mendéliens :

N°		
41............	[00000] × [12345] →	8 [00000] + 4 [00345] + 3 [12345]
43............	[00000] × [12345] →	90 [00000] + 41 [00300] + 19 [00345] + 19 [12345]

Entre les trois gènes b_+, B_1 et B'_3 existent des relations d'épi- et d'hypostasie qui correspondent au fait général énoncé par Lang sous la forme : « l'absence de bandes domine sur leur présence ». Il convient, en fait, de dire que l'absence de bandes est un caractère épistatique par rapport aux autres systèmes, tout au moins en ce qui concerne les trois variétés étudiées ici : 00000, 00300 et 00345, dont chacune est par ailleurs dominante sur le système 12345.

Outre le système de bandes, plusieurs croisements font aussi intervenir la coloration de la coquille, dont on sait que le caractère rose domine sur le caractère jaune [1].

Une indépendance totale a été reconnue entre ce couple de caractères,

(1) LAMOTTE, *Bull. Biol.*, 1951, suppl. XXXV.

correspondant aux gènes que nous avons précédemment appelés j et j_+, et les gènes inhibiteurs partiels des bandes, B_1 et B'_5 :

Nº	
V 22...	[00300] R × [12345] J → 11 [00300] J + 11 [00300] R + 6 [12345] J + 8 [12345] R
V 25...	[00345] R × [12345] J → 10 [00345] J + 9 [00345] R + 9 [12345] J + 8 [12345] R

Au contraire, le couple de caractères jaune-rose présente un linkage étroit avec le gène b_+ déterminant l'inhibition totale des bandes :

Nº	
V 1............	[00000] R × [12345] J → 134 [00000] J + 146 [12345] R + 1 [12345] J
V 13...........	[00000] R × [00300] J → 7 [00000] R + 8 [avec bandes] J + 1 [00000] J
V 15...........	[00000] R × [12345] J → 58 [00000] R + 60 [12345] J
V 17...........	[00000] R × [12345] J → 29 [00000] J + 22 [avec bandes] R
V 26...........	[00000] R × [12345] J × 12 [00000] R + 16 [12345] J

La liaison entre les gènes jaune ou rose et l'inhibiteur total de bandes apparaît très stricte, puisque, sur 494 individus de ces « back-cross », deux recombinaisons seulement ont été observées, soit un pourcentage de 0,4 %.

Ce linkage étroit est en désaccord avec un résultat de C. Diver et R. A. Fisher [2] indiquant un taux de recombinaison de 20-25 %, mais peut-être le parent n'était-il pas vierge. Il confirme, au contraire, un résultat non publié de Stelfox, cité par les deux auteurs précédents, de liaison absolue entre les deux couples de caractères, observée dans un back-cross identique aux nôtres, comportant une cinquantaine de descendants.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chromatographie quantitative des nucléotides des acides ribonucléiques tissulaires.* Note de MM. **Jean Montreuil** et **Paul Boulanger**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les auteurs décrivent une technique d'analyse quantitative rapide des nucléotides des acides ribonucléiques des tissus par hydrolyse sodique directe, suivie de fractionnement sur échangeurs d'ions et de chromatographie quantitative sur papier, évitant les inconvénients de l'isolement préalable des acides nucléiques et permettant d'opérer sur de faibles quantités de matière première.

La chromatographie quantitative sur papier des ribonucléotides obtenus par hydrolyse sodique des acides ribonucléiques purs constitue une méthode aisée et rapide, mais l'isolement préalable des acides ribonucléiques nécessite de grandes quantités de tissus et n'évite pas les causes d'erreur consécutives à une hydrolyse partielle des acides nucléiques. La technique

(2) *Nature*, 133, 1934, p. 834.

que nous proposons dérive de celle que nous avons déjà décrite [1] : elle réalise la séparation chromatographique quantitative de ribonucléotides obtenus par hydrolyse *directe* des tissus.

Les organes ou tissus, prélevés immédiatement après la mort de l'animal, sont homogénéisés trois fois dans une solution d'acide trichloracétique à 10 %. Le précipité, lavé à l'alcool absolu, puis délipidé par un mélange alcool-éther (*v*/*v*) bouillant, est enfin hydrolysé par une solution de soude N/2 (4 à 5 ml/g de tissu frais) à 37° C pendant 24 h. L'hydrolysat est ajusté à pH 4,5 par addition d'acide formique concentré et le précipité protéique est éliminé par centrifugation. La solution, complétée à un volume de 500 ml avec de l'eau distillée, est passée lentement sur une colonne de 10 à 15 g de *Deacidite* 200 sous sa forme formiate (régénération par passage de 500 ml d'un mélange tampon à parties égales de formiate de sodium M/2 et d'acide formique M/2, suivie d'un lavage par une solution d'acide formique à 1 ‰). On élimine ainsi les ions sodium et la majeure partie des produits d'hydrolyse sodique des protéines. Un premier développement est réalisé par le passage de 500 ml d'une solution d'acide formique à 2 %. La fraction F_1 obtenue contient les acides adénylique et cytidylique. Ensuite, le passage de 500 ml d'une solution de formiate de sodium et d'acide formique (respectivement 12 g et 20 ml/500 ml d'eau distillée) donne une fraction F_2, contenant les acides uridylique, guanylique et phosphorique [2]; on élimine les ions sodium provenant du mélange tampon par un passage sur une colonne de 60 g de *Permutite* 50. Les fractions F_1 et F_2 réunies sont concentrées sous pression réduite à 35° C, puis évaporées à siccité. Le résidu, repris par une quantité calculée d'une solution ammoniacale diluée, est soumis, après centrifugation, à une séparation chromatographique sur papier dans le système-solvant : phénol-isopropanol-acide formique-eau (85 : 5 : 10 : 100). La révélation et le dosage des nucléotides sont effectués suivant le mode opératoire précédemment publié [3].

Voici, à titre d'exemple, les proportions moléculaires des nucléotides de l'acide ribonucléique du foie de Cheval, déterminées par notre méthode : acide uridylique : 1,2; acide guanylique : 1; acide cytidylique : 1,6; acide adénylique : 1,2.

---

(1) P. Boulanger et J. Montreuil, *Biochim. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 619.

(2) La fraction F_2 contient également des dérivés phosphorylés dont nous avons précédemment révélé l'existence (1). Deux d'entre eux, dont nous n'avons pu jusqu'à présent préciser la structure, n'existent que dans les mitochondries, à un taux relativement élevé. Nous avons d'autre part identifié, en faible quantité, des esters phosphoriques de l'inositol liés aux protéines.

(3) P. Boulanger et J. Montreuil, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 784 et 791.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la biosynthèse du ribose des acides nucléiques de* Torula utilis. Note de MM. **Serge David** et **Jacques Renault**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'activité moléculaire du ribose des acides nucléiques de *Torula utilis*, cultivée sur glucose-2 ^{14}C comme source de carbone est très voisine de celle du glucose utilisé. On en retrouve 92 % sur un fragment de coupure qui groupe les carbones 1, 2, 3, du ribose.

On a proposé deux mécanismes pour la biosynthèse du ribose à partir du glucose. L'un (*a*) fait intervenir une élimination oxydative du C_1 du glucose, l'autre (*b*) une condensation entre des produits de dégradation du glucose à deux ou trois carbones. Si le mécanisme (*b*) semble opérer chez les animaux supérieurs ([1]), ([2]), les expériences avec le glucose-1 ^{14}C de Cohen et Lanning ([3]) et de Sowden et collaborateurs ([4]) indiquent une incorporation faible (20-29 %, *Escherichia coli*) ou très faible (*Torula utilis*) de l'isotope dans le ribose, ce qui s'accorde avec le mécanisme (*a*).

Nous avons pensé que l'utilisation comme source de carbone du glucose-2^{14}C permettrait une étude du problème en évitant de faire appel à des expériences négatives. La synthèse de ce composé a été signalée mais non publiée ([5]), et nous l'avons donc préparée par une méthode indépendante qui sera décrite en détail dans une publication ultérieure et repose sur deux synthèses de Fischer-Kiliani consécutives, à partir du D-érythrose, utilisant successivement $K^{14}CN$ et NaCN, mises au point préalablement avec des composés inactifs ([6]).

On a cultivé la levure sur un milieu minéral additionné d'eau de levure avec le glucose-2^{14}C comme source de carbone (1,000 g, 2,7 μc). Après 72 h, les cellules (poids sec : 298 mg) sont traitées de la façon habituelle pour obtenir les acides nucléiques (64,5 mg). On hydrolyse ceux-ci par l'acide sulfurique *n*/10 pendant 6 h à l'ébullition et à partir de la solution résultante, déionisée sur échangeurs d'ions, puis concentrée à 2 cm^3 à basse température, on précipite la ribosazone, recristallisée trois fois dans l'alcool à 50 % (4,7 mg, F 165°). Glucose et ribosazone sont comptés en couche mince dans les mêmes conditions. Les activités mesurées sont au moins égales à dix fois le fond du compteur :

Glucose de départ........................	29,0 c/mn/μmole
Ribosazone............................	32,7 »

(1) Mc Geown et Malpress, *Nature*, 4936, 1954, p. 212.

(2) Bernstein, *J. Biol. Chem.*, 205, 1953, p. 317.

(3) *J. Biol. Chem.*, 207, 1954, p. 193.

(4) Sowden, Frankel, Moore et Mc Clary, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 547.

(5) Isbell et Frush, *Ann. Rev. Biochemistry*, 1953, p. 111.

(6) David et Renault, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 61.

La ribosazone est diluée avec un échantillon inactif, recristallisée (10 mg), et oxydée par le métaperiodate de sodium. On obtient ainsi la *bis*-phénylhydrazone de l'aldéhyde mésoxalique (carbones 1, 2, 3 du ribose), recristallisée dans l'alcool dilué (4 mg, F 195° avec sublimation), et par entraînement à la vapeur, du formol (carbone 5), recueilli sous forme de formal-dimédon (F 181-185°, non purifié).

Activités mesurées, de deux à quatre fois le fond du compteur.

Ribosazone	5,7 c/mn/μ mole
Bis-phénylhydrazone de l'aldéhyde mésoxalique	5,3 »
Formal-dimédon	0

On retrouve donc 92 % de la radioactivité dans le premier fragment de coupure, ce qui peut s'accorder avec le mécanisme (*a*), prépondérant, mais non exclusif.

PHARMACOLOGIE. — *Anticholinestérasiques. II. Dérivés analogues à la prostigmine. Influence de la structure chimique sur l'intensité et la sélectivité de l'action antiacétylcholinestérasique.* Note (*) de Mlle **France Depierre** et M. **Albert Funke**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous nous proposons dans cette publication d'établir des relations entre la structure chimique et la sélectivité de l'action antiacétylcholinestérasique des dérivés étudiés dans notre Communication précédente [1]. Si nous exprimons cette sélectivité par le rapport des concentrations moléculaires de l'inhibiteur nécessaires pour inhiber de 50 % (*in vitro*) la cholinestérase plasmatique (*b*) et la cholinestérase globulaire (*a*) nous obtenons les résultats indiqués dans le tableau ci-après.

Ces résultats ne sont valables que dans des conditions expérimentales bien déterminées, l'intensité de l'inhibition étant dépendante du temps d'incubation de l'enzyme avec l'inhibiteur, de la concentration de l'enzyme et de celle du substrat.

Les nombres donnés sont ceux obtenus après un temps d'incubation de l'enzyme inhibiteur de 60 mn environ et dans les 10 premières minutes après addition de l'acétylcholine au mélange enzyme-inhibiteur. Les concentrations respectives d'acétylcholine sont de 0,0025 M pour la cholinestérase globulaire et de 0,06 M pour la cholinestérase plasmatique (cholinestérases de Chien). La dilution globulaire (hématies lavées et hémolysées) est au 18e et celle du plasma (citraté) au 30e. Toutes les solutions sont faites en milieu bicarbonaté à 0,025 M.

(*) Séance du 19 juillet 1954.

(1) A. Funke, J. Bagot et F. Depierre, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 329.

Type A : (noyau benzénique, substituant R ; $I—N(CH_3)_3$)

Type B : R (noyau benzénique) $O—CH_2—CH_2—CH_2—O$ (noyau benzénique) R' ; $I—N(CH_3)_3$; $(CH_3)_3—N—I$

CT.	R.	$\frac{b}{a}$.
PHT.........	H	$\frac{1.10^{-4}}{1.10^{-3}} = < 1$
2 861........	OH	$\frac{1.10^{-4}}{5.10^{-5}} = 2$
Prostigmine...	$OCON(CH_3)_2$	$\frac{1.10^{[illegible]}}{1.10^{-8}} = \leqq 1$

CT.	R.	R'.	$\frac{b}{a}$.
2 842.....	H	H	$\frac{1.10^{-3}}{5.10^{-8}} = 20\,000$
3 443.....	OH	H	$\frac{5.10^{-5}}{1.10^{-9}} = 50\,000$
3 116.....	OH	OH	$\frac{5.10^{[illegible]}}{2.10^{-10}} = 250\,000$
3 152 (*)...	$OCON(CH_3)_2$	H	$\frac{5.10^{-9}}{6.10^{-10}} = 8$
3 113 (*)...	$OCON(CH_3)_2$	$OCON(CH_3)_2$	$\frac{5.10^{-8}}{1.10^{-9}} = 50$

CT. Référence des produits du Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.

(*) L'activité très élevée de ces produits nous a obligés à prendre des précautions très rigoureuses; après des expériences répétées avec des cholinestérases spécifiques (²) nous avons été amenés à modifier les chiffres de 1.10^{-16} et 1.10^{-14} publiés dans une communication préliminaire (³) et de les ramener aux valeurs du tableau (¹).

Les conditions nécessaires pour que s'établisse un équilibre entre l'inhibiteur et l'enzyme sont variables pour chaque inhibiteur : c'est ainsi que pour le 2861 CT, l'équilibre est instantané, tandis que pour le 3113 et le 3152 CT, un temps minimum d'incubation est nécessaire; il est d'environ 5 mn pour 3152 et de 60 mn pour le 3113 CT.

D'après nos résultats résumés dans le tableau ci-dessus, on voit que si l'activité antiacétylcholinestérasique de l'iodure de phényltriméthylammonium (PHT) est faible, celle du diiodométhylate de *bis* (*m*-diméthylaminophénoxy)-1.3 propane (2842 CT) est au contraire très élevée et présente une sélectivité remarquable. Dans le premier cas, l'introduction d'une fonction uréthane augmente dans les mêmes proportions l'action inhibitrice vis-à-vis de la vraie et de la pseudocholinestérase (prostigmine); dans le second cas elle élève beaucoup plus le pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la pseudocholinestérase, ce qui entraîne une réduction énorme de la sélectivité : de 2 500 fois dans le cas du 3152 (une fonction uréthane); de 400 fois dans le cas du 3113 (deux fonctions uréthane).

Le produit d'hydrolyse de la prostigmine, c'est-à-dire le sel d'ammonium quaternaire du 3-oxyphényltriméthylammonium manifeste vis-à-vis des deux cholinestérases une activité inhibitrice beaucoup plus faible que le dérivé carbamique correspondant (type A); par contre le 3116 CT obtenu à partir

(²) W. F. Riker, *The Amer. J. of Med.*, 15, 1953, p. 231.

(³) A. Funke, F. Depierre et W. Krucker, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 762.

du dérivé (type B) à deux fonctions uréthane (3113 CT) s'il se montre 1 000 fois moins actif que ce dernier sur la pseudocholinestérase globulaire est 5 fois plus actif sur la cholinestérase globulaire.

Nous pouvons conclure pour ce groupe de corps que :

1° En l'absence de fonctions uréthane il est nécessaire d'avoir deux noyaux benzéniques porteurs chacun d'une fonction ammonium quaternaire en position convenable pour obtenir une action anti-acétylcholinestérasique importante (produits du type B); ces derniers dérivés manifestent une action élevée et sélective; le 3116 CT (diphénoxyalcane porteur de deux fonctions phénoliques libres) se montre même plus actif que l'ester carbamique correspondant.

2° L'introduction d'une ou deux fonctions uréthane suffit pour diminuer considérablement cette sélectivité.

SÉROLOGIE. — *Propriétés biologiques non spécifiques de l'Euglobuline* I_1 *de Sandor.* Note (*) de M. **Robert Vargues** et M[lle] **Simone Labrosse**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'Euglobuline I_1 est une γ-euglobuline lente, particulière à certains états pathologiques. Cette euglobuline possède les caractères biologiques suivants : elle précipite à froid (cryoglobuline), elle agglutine à froid les hématies (agglutinine froide), elle est fortement anti-complémentaire. Ces propriétés présentées par les solutions de l'Euglobuline I_1 se trouvent dans les sérums riches en Euglobuline I_1.

Sous le nom d'Euglobuline I_1 on désigne le précipité protidique obtenu en abaissant, par dialyse ou par dilution dans l'eau distillée, la force ionique d'un sérum dont le pH est maintenu à 7,4.

Cette globuline sérique décrite par Sandor ([1]), ([2]) est facilement mise en évidence par la « fiche réticulo-endothéliale » ([3]). Ce test montre que l'Euglobuline I_1 se trouve en quantités notables dans les affections suivantes : certaines parasitoses (paludisme, kala-azar, maladie du sommeil), cirrhoses du foie, septicémies bactériennes.

Or les sérums des sujets atteints de ces affections présentent un certain nombre de propriétés biologiques non spécifiques. Nos expériences montrent que ces propriétés sont en relation étroite avec la présence de l'Euglobuline I_1 dans le sérum de ces malades ([4]).

1. *L'Euglobuline* I_1 *est une cryoglobuline.* — La cryoglobulinémie massive est rare ([5]). Nous l'avons observée une fois chez un cirrhotique. Dans ce cas nous

---

(*) Séance du 19 juillet 1954.

([1]) G. Sandor, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1483.

([2]) G. Sandor et C. Skrobisz, *Ann. Inst. Pasteur*, 75, 1948, p. 532.

([3]) R. Vargues, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 465.

([4]) S. Labrosse, *L'Euglobuline* I_1 *de Sandor. Thèse Pharmacie Alger*, 1954.

([5]) A. Ravina, *Presse Médicale*, 59, 1951, p. 1595.

avons pu constater que la cryoglobuline est une γ-globuline insoluble dans l'eau, présentant les caractères de l'Euglobuline I_1 ; le sérum privé de l'Euglobuline I_1 par dialyse ne précipite plus à froid.

Dans les cas de cryoglobulinémie discrète semblables à ceux décrits par Barr [6], il est possible de montrer que l'Euglobuline I_1 représente la cryoglobuline ; en effet, toutes les solutions de cette globuline précipitent à $+4°$ et se redissolvent à $37°$.

2. *L'Euglobuline* I_1 *se comporte comme une agglutinine froide.* — Les solutions d'Euglobuline I_1 agglutinent à froid les globules rouges humains du groupe O. L'agglutination disparaît quand on réchauffe le tube à $37°$. L'agglutination à froid des hématies exige des concentrations en Euglobuline I_1 au moins égales à 1 ‰.

Les sérums riches en Euglobuline I_1 possèdent un titre notable « d'agglutinines froides ». Ce titre diminue considérablement ou devient nul quand on supprime par dialyse l'Euglobuline I_1 de ces sérums.

Enfin, les euglobulines sériques recueillies à des pH inférieurs au point isoélectrique de l'Euglobuline I_1 ne possèdent pas la propriété d'agglutiner les hématies à $+4°$.

L'action cryo-agglutinante de l'Euglobuline I_1 semble devoir être rattachée à son insolubilité à froid : quand la température s'abaisse, des molécules d'Euglobuline I_1 sont adsorbées sur les hématies en même temps que d'autres molécules se rassemblent en micelles comme dans la précipitation à froid ; la température s'abaissant encore, l'aggrégation des molécules d'Euglobuline I_1 s'accentue et entraîne l'agglutination lâche des hématies.

3. *L'Euglobuline* I_1 *possède un fort pouvoir anti-complémentaire.* — Le pouvoir anti-complémentaire de l'Euglobuline I_1 est mis en évidence par les observations suivantes :

a. Les solutions d'Euglobuline I_1 inhibent fortement l'activité alexique des sérums frais de cobaye : des doses de 1 à 3 mg d'Euglobuline I_1 sont capables de neutraliser deux unités alexiques.

b. Les sérums riches en Euglobuline I_1 et privés de leur alexine par vieillissement aseptique possèdent un pouvoir anti-complémentaire marqué. Ce pouvoir disparaît quand on détruit l'Euglobuline I_1 par chauffage du sérum à $56°$ ou quand on extrait de ces sérums par dialyse l'Euglobuline I_1.

c. Seules les préparations euglobuliniques contenant de l'Euglobuline I_1 sont anti-complémentaires : les euglobulines de point isoélectrique bas ne possèdent pas cette propriété.

Cette action anti-complémentaire de l'Euglobuline I_1 peut s'interpréter en admettant que les molécules d'Euglobuline I_1 viennent tapisser la surface des

---

(6) Barr et coll., *Ann. Intern. Med.*, 32, 1950, p. 6.

globules rouges sensibilisés par l'hémolysine et masquent ainsi le groupe complémentophile de ces anticorps.

4. *L'Euglobuline* I_1 *est une cause d'erreur dans les dosages d'alexine.* — Les maladies humaines dans lesquelles ont été décrites des diminutions de l'alexine ([7]) sont précisément remarquables par l'augmentation du taux de l'Euglobuline I_1. Or cette Euglobuline I_1 peut exercer un pouvoir anti-complémentaire vis-à-vis de l'alexine de ces sérums et par conséquent en fausser le dosage. Deux facteurs interviennent dans ce phénomène :

a. Le *taux d'Euglobuline* I_1 qui doit être supérieur à 1 g par litre.

b. La *température* à laquelle est effectué le mélange des réactifs (suspension globulaire, sérum hémolytique et sérum frais); à basse température ou même à température ambiante, l'Euglobuline I_1 agit plus rapidement que l'alexine et se fixe sur les globules sensibilisés, elle manifeste alors son pouvoir anti-complémentaire et neutralise l'alexine; à 37° ce pouvoir anticomplémentaire de l'Euglobuline I_1 est peu actif, l'alexine peut exercer son action lytique vis-à-vis des globules rouges sensibilisés.

Conclusion. — Ces diverses propriétés de l'Euglobuline I_1 sont remarquables par l'absence de spécificité. En effet, elles se rencontrent dans des maladies aussi différentes que les cirrhoses du foie, le kala-azar ou l'endocardite d'Osler. D'autre part, dans ces activités l'Euglobiline I_1 n'intervient pas de façon spécifique, c'est-à-dire en agissant par des récepteurs spécifiques sur les hématies ou l'alexine, mais seule entre en jeu la faible solubilité de l'Euglobuline I_1. L'Euglobuline I_1 n'apparaît ni comme un auto-anticorps qui serait spécifique des hématies humaines, ni comme une antialexine spécifique.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

([7]) ECKER et coll., *J. Clin. Inv.*, 25, 1946, p. 800.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1954.

(*Suite et fin.*)

Extraits de *The American Journal of Botany*. Vol. XXXIII, 1946 : *Interspecific crosses involving* Datura ceratocaula *obtained by embryo Dissection*, by SUZANNE W. McLEAN. Vol. XXXV, n° 5, 1948 : *Fertilization in six incompatible species crosses of Datura*, by MARIE-HÉLÈNE SACHET. Vol XXXV, n° 8, 1948 : *Embryo development in four Datura species following self and hybrid Pollinations*, by MARY E. SANDERS. Vol. XXXVII, n° 1, 1950 : *Inhibiting effect of autoclaved malt preventing the in vitro growth of Datura embryos*, by BABETTE SOLOMON. Vol. XXXVII, n° 1, 1950 : *Development of self and hybrid Datura embryos in artificial culture*, by MARY E. SANDERS. Vol. XXXVII, n° 3, 1950 : *Overcoming barriers to crossability due to style length*, by CATHERINE GARDELLA. Vol. XL, n° 8, 1953 : *Chromosome end arrangements in Datura inoxia D. meteloides and D. metel*, by SOPHIE SATINA ; 7 fasc. 26 cm.

Abecedario de Reflexiones sobre topicos medico-quirurgicos, por JOSE HERNANDEZ D'EMPAIRE. Maracaïbo, Universidad del Zulia, 1953 ; 1 vol. 23,5 cm.

Año centenario de la fundacion de los estudios medicos en el Zulia, por JOAQUIN ESTEVA PARRA. Maracaibo, 1954 ; 1 fasc. 22,5 cm.

Universidad nacional del Zulia. Maracaibo, s. d. ; 1 vol. 23 cm.

The Rumford bicentennial, by HARLOW SHAPLEY, in *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. Vol. LXXXII, n° 7, 1953 ; 1 vol. 23 cm.

William Hyde Wollaston MSS. at Cambridge, by L. F. GILBERT, Reprinted from *Notes and Records of the Royal Society of London*. Vol. IX, 1952 ; 1 fasc. 25 cm.

Union géodésique et géophysique internationale. Xe Assemblée générale Rome 14-25 septembre 1954. *Programme préliminaire*. Roma, Consiglio nazionale delle Ricerche, 1954 ; 1 fasc. 21 cm (en langue italienne).

Études américaines. Paysages, régions, explorateurs et cartes, par EMMANUEL DE MARGERIE. T. 2. Ouvrage publié avec le concours de l'U.N.E.S.C.O. et du Centre national de la recherche scientifique. Paris, Armand Colin, 1954 ; 1 vol. 28 cm.

Les poissons singuliers, par LÉON BERTIN, in *Les heures scientifiques*. Préface de GEORGES DUHAMEL. Paris, Dunod, 1954 ; 1 vol. 21 cm.

Mécanique rationnelle, par CHARLES PLATRIER. T. 1. Paris, Dunod, 1954 ; 1 vol. 25 cm.

La thèse de doctorat d'Auguste Laurent et la théorie des combinaisons organiques (1836), par JEAN JACQUES. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, D. 31. Paris, Masson et Cie, 1954 ; 1 fasc. 27 cm.

Direction générale des mines et Services géologiques. Services géologiques du Portugal. *Nymphéacées fossiles du Portugal*, par Carlos Teixeira. Lisbonne, 1945; 1 fasc. 32 cm.

Id. — *Les Vertébrés du Burdigalien supérieur de Lisbonne*, par Georges Zbyszewski. Lisbonne, 1949; 1 fasc. 32 cm.

Akademia nauk SSSR. *Glavnia astronomitcheskaia observatoria akademij nauk SSSR V Poulkove* (1839-1953). Moskva-Leningrad Izdatelistvo Akademi nauk SSSR, 1953; 1 vol. 20 cm.

The continental reputation of Stephen Hales, by H. Guerlac. Extrait des *Archives internationales d'histoire des sciences*, n° 15, 1951; 1 fasc. 24 cm.